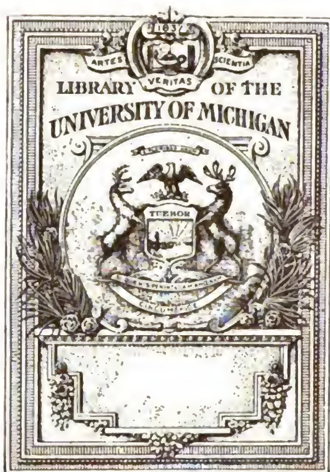
Die Anilinfarben und ihre Fabrikation ...

Karl Heumann

Die Anilinfarben und ihre Fabrikation ...

Karl Heumann


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

DRITTER THEIL

ZWEITE HÄLFTE

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

VON

DR. K. HEUMANN

WEILAND PROFESSOR AM EIDGENÖSSISCHEN POLYTECHNIKUM IN ZÜRICH

DRITTER THEIL

NACH DES VERFASSERS TODE FORTGESETZT UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. PAUL FRIEDLAENDER

PROFESSOR AM TECHNOLOGISCHEN GEWERBEMUSEUM IN WIEN

ZWEITE HÄLFTE

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1900

INHALTSVERZEICHNISS.

Azofarbstoffe.

Nr. 74059. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Erster Zusatz zum Patente Nr. 69265 vom 20. December 1891.

Vom 6. April 1892.

In der Patentschrift Nr. 69265 sind neue, Baumwolle direct färbende secundäre Disazofarbstoffe beschrieben, welche aus den Diazoverbindungen der dort angegebenen geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins bezw. deren Sulfosäuren durch Kuppeln mit α-Naphtylamin oder den sogenannten Cleve'schen α-Naphtylaminmonosulfosäuren (γ, β oder δ) durch Weiterdiazotiren der so entstehenden Amidoazoverbindungen und Kuppeln mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren gewonnen werden.

Zu analogen, gleichfalls technisch wichtigen Producten gelangt man, wenn man an Stelle der Cleve'schen α-Naphtylaminmonosulfosäuren Amidonaphtoläthersulfosäuren verwendet. Von letzteren haben sich bis jetzt für derartige Farbstoffcombinationen besonders die beiden α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäuren als werthvoll erwiesen, welche aus den β-Naphtol-β-monosulfosäuren ($\beta_1\beta_3$ bezw. $\beta_1\beta_4$) durch Aethyliren, durch weiteres Nitriren der so entstandenen β-Naphtoläthyläther-β-monosulfosäuren und darauffolgendes Reduciren erhalten werden.

Die so entstandenen secundären Disazofarbstoffe ziehen auf ungebeizter Baumwolle und liefern sehr intensive blaugrüne bis grüne und braune Nüancen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe ist dem im Hauptpatente beschriebenen analog.

Beispiel:

Farbstoff aus Dehydrothio-m-xylidin + α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_4-monosulfosäure (aus β-Naphtolmonosulfosäure F) + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

26,8 kg Dehydrothio-m-xylidin werden diazotirt und in eine mit ca. 60 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 30 kg des Natronsalzes der α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure (erhalten aus β-Naphtolmonosulfosäure F durch Aethyliren, weiteres Nitriren der so entstandenen β-Naphtoläthyläther-β-monosulfosäure und darauffolgendes Reduciren) eingetragen. Nach mehrtägigem Stehenlassen wird kurze Zeit bei 60 bis 70° erhitzt und nach dem Uebersättigen mit Alkali das Amidoazoproduct zweckmässig nach Zufügen von Kochsalz abfiltrirt. Das so erhaltene Zwischenproduct wird hierauf in wenig Wasser suspendirt. Nachdem eine concentrirte

wässerige Lösung von 7 kg Nitrit hinzugefügt ist, lässt man unter Kühlung mittelst Eises langsam Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction zufliessen. Das schwer lösliche Diazoproduct wird nach einiger Zeit abfiltrirt und in die mit etwa 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Nach längerem Stehenlassen wird zur Beendigung der Farbstoffbildung einige Zeit auf 60 bis 70° erwärmt; hierauf macht man alkalisch und isolirt den schwer löslichen Farbstoff in üblicher Weise durch Abfiltriren, Abpressen und Trocknen.

Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Seifenbade ein reines Grün.

In analoger Weise werden die übrigen Farbstoffe unter Verwendung der beiden α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäuren (aus β-Naphtolmonosulfosäure $\beta_1\beta_3$ bezw. β-Naphtol-β-monosulfosäure F $\beta_1\beta_4$) dargestellt. Die mittelst dieser Producte auf gewöhnlicher Baumwolle im alkalischen Seifenbade erhaltenen Nüancen sind im Gegensatze zu denjenigen der im Hauptpatente beschriebenen Farbstoffe durchweg grüner.

In der folgenden Tabelle finden sich die diesen Farbstoffen entsprechenden Nüancen zusammengestellt:

Farbstoff aus		+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-disulfosäure S	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure
Dehydrothio-p-toluidin	+ α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3- oder -β_4-monosulfosäure	grün	grün	olive
Dehydrothio-m-xylidin		grün	grün	olive
Primulinbase		grau	grau	braun
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure		grün	grün	olive
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure		grün	olive	gelbbraun
Primulin		grün	grün	olive

Patentansprüche: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 69265 zur Darstellung neuer, Baumwolle direct färbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort als mittlere Componente benutzten Producte (α-Naphtylamin bezw. Cleve's α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren) hier die beiden aus β-Naphtol-β-monosulfosäure $\beta_1\beta_3$ bezw. $\beta_1\beta_4$ durch auf einander folgendes Aethyliren, Nitriren und Reduciren entstehenden α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäuren verwendet, indem man $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (aus Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien), $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus der im Patente Nr. 56058 be-

schriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoproducte combinirt, welche bei der Einwirkung der zwei genannten α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäuren auf die Diazoverbindungen der folgenden schwefelhaltigen Componenten entstehen: Dehydrothio-p-toluidin (Ber. 22, 1064), Dehydrothio-m-xylidin (Ber. 22, 583), Primulinbase (Ber. 22, 1067), Dehydro-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, 971), Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. 22, 585) bezw. Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulin).

Nr. 74060. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen.**

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 69265 vom 20. December 1891.

Vom 22. April 1892.

Nach den Angaben des Hauptpatentes Nr. 69265 und des ersten Zusatzes (Patent Nr. 74059) gelangt man zu werthvollen secundären Disazofarbstoffen, welche Baumwolle direct anfärben, wenn man die geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins oder deren Sulfosäuren nach erfolgter Diazotirung mit α-Naphtylamin, den sogenannten Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren bezw. mit gewissen Amidonaphtoläthersulfosäuren combinirt und die so erhaltenen Amidoazoverbindungen nach dem Weiterdiazotiren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren kuppelt.

Analoge, gleichfalls werthvolle, secundäre, Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe lassen sich gewinnen, wenn man die in den genannten Patentschriften als mittlere Componenten verwendeten Verbindungen durch Amidonaphtole oder Amidonaphtoläther ersetzt.

Nach den bisherigen Untersuchungen eignen sich für derartige Farbstoffcombinationen aus der Gruppe der Amidonaphtole:

$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol (Patent Nr. 49448),
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol (Patent Nr. 55404),
α_1-Amido-β_3-naphtol (durch Verschmelzen der α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure mit Alkalien),
α_1-Amido-β_4-naphtol (Patent Nr. 69458),
β_1-Amido-β_4-naphtol (Patent Nr. 47816),

und aus der Reihe der Amidonaphtoläther diejenigen Producte, welche aus den β-Naphtoläthern durch auf einander folgendes Nitriren und Reduciren erhalten werden, d. h. die Aether (Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Benzyläther) des α_1-Amido-β_1-naphtols.

Von den auf diese Weise entstehenden Farbstoffen eignen sich indess zur praktischen Verwendung nur diejenigen, welche mit Hülfe der Sulfosäuren der Thiobasen dargestellt sind, da die entsprechenden

von den unsulfirten Basen derivirenden Farbstoffe nahezu vollständig unlöslich sind.

Die bei Verwendung von Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure bezw. Primulin entstehenden Producte ziehen auf ungebeizte Baumwolle und erzeugen auf derselben vorzugsweise violette, grüne bis braune Nüancen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist dem im Hauptpatente und dessen erstem Zusatze beschriebenen im Allgemeinen analog.

Zur Erläuterung mögen noch folgende Beispiele dienen:

Beispiel I.

Farbstoff aus Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + 1 Mol. α_1-Amido-β_3-naphtol + 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

34,2 kg dehydrothio-p-toluidinsulfosaures Natron werden in 300 Liter Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von 6,9 kg Nitrit versetzt und hierzu Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt. Nach 12 Stunden wird die Diazoverbindung abfiltrirt und in eine Lösung von 21,4 kg salzsaurem α_1-Amido-β_3-naphtol [erhältlich durch Verschmelzung von α-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure (Cleve's β-Säure) mit Alkalien] eingetragen. Man lässt unter gutem Umrühren 12 Stunden stehen, erwärmt dann auf 60 bis 70^0 und filtrirt die gebildete Amidoazoverbindung ab. Man schlämmt die letztere hierauf mit wenig Natronlauge an, versetzt mit einer concentrirten Lösung von 6,9 kg Nitrit und fügt wieder so lange (unter Kühlung) Salzsäure zu, bis die Reaction stark sauer geworden ist. Nach 12 Stunden ist die Bildung der Diazoverbindung beendigt. Dieselbe wird isolirt und zu einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von 26,3 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron zugegeben. Nach 12stündigem Stehen wird die Farbstofflösung auf 60^0 erwärmt und mit Soda alkalisch gemacht. Man salzt aus, filtrirt, presst und trocknet.

Der so erhaltene Disazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in grauvioletten Tönen. Ganz ähnliche Nüancen erhält man, wenn man das $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol, statt sauer, in sodaalkalischer Lösung kuppelt.

Beispiel II.

Farbstoff aus dehydrothio-m-xylidinsulfosaurem Natron + α_1-Amido-β_1-naphtoläthyläther + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Die aus 37 kg dehydrothio-m-xylidinsulfosaurem Natron in üblicher Weise mittelst 7 kg Nitrit erhaltene Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in eine salzsaure Lösung von 18,7 kg α_1-Amido-β_1-naphtoläthyläther eingetragen. Unter öfterem Umrühren lässt man so lange stehen, bis die Amidoazoverbindung fertig gebildet ist. Man

macht hierauf alkalisch, suspendirt die abfiltrirte Amidoazoverbindung in wenig Wasser, setzt eine concentrirte wässerige Auflösung von 7 kg Nitrit hinzu und diazotirt durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure. Nach ca. 24 Stunden filtrirt man die Diazoverbindung ab und trägt sie in eine mit ca. 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron ein. Zur Beendigung der Farbstoffbildung erhitzt man schliesslich kurze Zeit auf 60 bis 70° und isolirt nach dem Uebersättigen mit Alkali den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade rein grün.

In analoger Weise werden die übrigen Farbstoffe dargestellt, welche als mittlere Componente einen der anderen oben genannten Amidonaphtoläther oder eines der aufgeführten Amidonaphtole enthalten. Desgleichen können auch die in den obigen Beispielen benutzten Thiosulfosäuren durch Primulin ersetzt werden.

Verwendet man als dritte Componente die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure bezw. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, so wird die Kuppelung gleichfalls in schwach essigsaurer Lösung, wie in den vorstehenden Beispielen, vollzogen.

Die mittelst dieser Farbstoffe auf ungebeizter Baumwolle erhaltenen Nüancen sind die folgenden:

Farbstoff mit		+ $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	+ $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure S	+ $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure . . .	+ 1 Mol. Amidonaphtol	grauviolett	rothviolett	braun
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure . . .		grün	grün	rothbraun
Primulin		grau	grau	rothbraun
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure . . .	+ 1 Mol. Amidonaphtoläther	grün	grün	braun
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure . . .		grün	grün	braun
Primulin		blaugrün	grün	braun

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 69265 zur Darstellung neuer, Baumwolle direct färbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort als mittlere Componenten benutzten Producte (α-Naphtylamin bezw. Cleve's α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren) hier die nachstehenden Amidonaphtole:

$\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol (Patent Nr. 49448),
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol (Patent Nr. 55404),

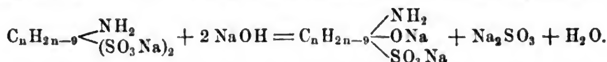
α_1-Amido-β_3-naphtol (erhältlich durch Verschmelzen der α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure mit Alkalien),
α_1-Amido-β_4-naphtol (Patent Nr. 69458),
β_1-Amido-β_4-naphtol (Patent Nr. 47819), bezw. die
α_1-Amido-β_1-naphtoläther, wie Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Benzyläther verwendet und demgemäss $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (aus Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien),
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) bezw.
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus der in der Patentschrift Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoproducte combinirt, welche bei der Einwirkung der genannten Amidonaphtole bezw. Amidonaphtoläther auf die Diazoverbindungen der folgenden schwefelhaltigen Componenten entstehen: Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, 971), Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. 22, 585), bezw. Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulin).

Nr. 74111. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 25. December 1891.

Die Erfindung besteht in der Umwandlung von Anilin- und Toluidindisulfosäuren in Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalien. Der chemische Vorgang, welcher sich hierbei abspielt, wird durch die folgende allgemeine Gleichung wiedergegeben:



$$C_nH_{2n-9}\begin{cases}NH_2\\(SO_3Na)_2\end{cases} + 2\,NaOH = C_nH_{2n-9}\begin{cases}NH_2\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Beispiele:

I. Darstellung der Amidophenolsulfosäure III.

100 kg anilindisulfosaures Natrium [aus Metanilsäure nach Zander, (Ann. 198, 21) dargestellt] werden mit 100 kg Aetznatron und ebenso viel Wasser im Druckkessel sechs Stunden auf 200° erhitzt. Aus der erkalteten und mit Salzsäure angesäuerten Schmelze scheidet sich die gebildete Amidophenolsulfosäure aus; sie wird abfiltrirt, gepresst und in das gut krystallisirende Natriumsalz übergeführt.

Die aus diesem Salz abgeschiedene Amidophenolsulfosäure kry-

stallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Blättchen und Nadeln oder in derben prismatischen Krystallen. Das Natriumsalz bildet bei langsamer Ausscheidung grosse farblose Tafeln mit 3 Mol. Krystallwasser. Das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt ebenfalls mit 3 Mol. Krystallwasser in derben Krystallen. Die Diazoverbindung der Säure bildet ein in Wasser schwer lösliches, hell strohfarbiges Pulver.

Von den bekannten Amidophenolsulfosäuren unterscheidet sich die neue Säure scharf dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° m-Amidophenol liefert.

II. Darstellung der Amidokresolsulfosäure III.

100 kg p-toluidindisulfosaures Natrium (durch Sulfirung von p-Toluidin gewonnen) werden mit 200 kg 50proc. Natronlauge im Druckkessel sechs Stunden auf 200° erhitzt. Die gebildete Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; die ausgeschiedene Amidokresolsulfosäure wird durch Umlösen gereinigt. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt je nach der Dauer des Ausscheidens entweder in Blättchen oder in derben Krystallen, welche gewöhnlich schwach bräunlich gefärbt sind. Ihr Natriumsalz krystallisirt in farblosen Nadeln oder langen, schmalen Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° liefert die Säure das Amidokresol $CH_3:OH:NH_2 = 1:2:4$ vom Schmelzpunkte 160 bis 161°.

Von den bekannten Amidokresolsulfosäuren unterscheidet sich die neue Säure ausserdem noch durch die Reaction mit Eisenchlorid:

Amido-o-kresolsulfosäure färbt sich damit violettroth.

Amido-p-kresolsulfosäure färbt sich damit schwach grünlichgelb.

Die neue Amidokresolsulfosäure färbt sich damit fast gar nicht.

Die beschriebenen Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Amidophenolsulfosäure und Amidokresolsulfosäure, in welchen die Amido- zur Hydroxylgruppe die m-Stellung einnimmt, unter Benutzung des durch Patent Nr. 44792 geschützten Verfahrens durch Erhitzen von sulfurirter Metanilsäure oder p-Toluidindisulfosäure mit Alkalien.

Nr. 74198. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 68529 vom 19. December 1891.

Vom 18. August 1892.

Das in unserem Patente Nr. 68529 und Zusatz Nr. 69445 beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der

Faser lässt sich, wie wir gefunden haben, auch noch auf gewisse, mit Hülfe von p-Xylidin ($CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1:2:4$) hergestellte Amidoazofarbstoffe ausdehnen. Die letzteren werden durch Combination der Diazoverbindungen aus aromatischen Amidocarbonsäuren, wie:

o-, m- oder p-Amidobenzoësäure,
o- oder p-Amidosalicylsäure,
Amido-p-oxybenzoësäure,
Amido-o- oder m-kresolcarbonsäure,
Amidoanissäure,
Amidophtalsäure,

sowie deren Sulfosäuren mit dem oben erwähnten p-Xylidin erhalten.

Das Verfahren, diese beizenfärbenden Amidoazofarbstoffe nach dem Fixiren mit Hülfe von Chromsalzen auf der Faser weiter zu diazotiren und dann mit Phenolen oder Aminen zu vereinigen, ist genau dasjenige des Hauptpatentes.

Wir geben das folgende Beispiel an:

Erzeugung eines waschechten Roths.

Der Stoff wird mit einer Druckpaste von folgender Zusammensetzung: 100 g einer 20 proc. Paste von m-Amidobenzoësäure-azo-p-xylidin, 200 g Wasser, 640 g essigsaurer Stärketraganthverdickung, 60 g essigsaurem Chrom von 20° B. bedruckt, eine Stunde gedämpft, gekreidet, gemalzt, geseift, gewaschen und dann in ein Bad von salpetriger Säure (erhalten durch Ansäuern einer verdünnten Auflösung von 10 g Natriumnitrit) gebracht. Nach einer viertel bis halben Stunde wird der Stoff aus diesem Bade herausgenommen, gewaschen und in einer Auflösung von 20 g β-Naphtolnatrium gut umgezogen. Der Stoff nimmt sofort an den bedruckten Stellen eine rothe Färbung an. Er wird nach einer halben Stunde gewaschen und geseift.

Aehnliche Nüancen erhält man bei Verwendung der anderen oben genannten Amidoazofarbstoffe an Stelle von m-Amidobenzoësäure-azo-p-xylidin in vorstehendem Beispiel.

Vereinigt man die auf der Faser erzeugten Diazoverbindungen anstatt mit β-Naphtol mit einer der nachfolgend genannten Verbindungen, so gelangt man zu nachstehenden Färbungen:

Phenol	gelbbraun,
Resorcin	rothbraun,
α-Naphtol	rothviolett,
β-Naphtolcarbonsäure	bordeauxroth,
1 . 8-Dioxynaphtalin	violett,
α-Naphtylamin	rothviolett,
β-Naphtylamin	ziegelroth,
Aethyl-β-naphtylamin	violettroth,

Amidonaphtol	braun,
Amidonaphtoläther	rothviolett,
m-Phenylendiamin	braun.

Die Sulfosäuren und Carbonsäuren dieser Phenole und Amine führen zu ähnlichen Nüancen.

Patentanspruch: Die weiteren Ausführungsformen des durch D. R.-P. Nr. 68529 und 69445 geschützten Verfahrens unter Benutzung der durch Combination der Diazoverbindungen aromatischer Amidocarbonsäuren, Amidooxycarbonsäuren, Amidoalkyloxycarbonsäuren sowie deren Sulfosäuren mit p-Xylidin ($CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1:2:4$) entstehenden beizenfärbenden Amidoazofarbstoffe.

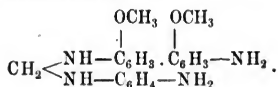
Nr. 74386. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und m- oder p-Phenylendiamin mittelst Formaldehyd.

L. Durand, Huguenin u. Cie. in Hüningen (Elsass).

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 66737 vom 6. April 1892.

Vom 12. September 1893.

Das basisch salzsaure Tolidin oder basisch salzsaure Dianisidin des in der Patentschrift Nr. 66737 beschriebenen Reactionsgemisches lässt sich nicht nur durch das salzsaure Salz einer Monaminbase, sondern auch durch dasjenige einer Diaminbase, wie p- oder m-Phenylendiamin, ersetzen. Man erhält alsdann bei Anwendung eines Reactionsgemisches, bestehend aus 1 Mol. Formaldehyd, 1 Mol. Dianisidin und 1 Mol. basisch salzsaurem m-Phenylendiamin (bezw. einem Gemenge von $^1/_2$ Mol. Base und $^1/_2$ Mol. neutrales salzsaures Salz) eine neue Base von folgender Constitutionsformel:



Beispiel: 24,4 kg Dianisidin und 14,4 kg basisch salzsaures m-Phenylendiamin werden mit 10 kg Alkohol zu einer dicken Paste angerieben und hierauf mit 7,5 kg 40 proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Reaction tritt sofort unter Selbsterwärmung der Reactionsmasse ein; durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei man den Alkohol durch Abdestilliren wiedergewinnt, wird dieselbe zu Ende geführt.

Das Reactionsproduct behandelt man mit heisser, verdünnter Salzsäure; ein in Salzsäure unlösliches Nebenproduct wird durch Filtration getrennt, während die neue Base als salzsaures Salz in Lösung

geht und aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammoniak als braunes Pulver ausgefällt wird.

Oberhalb 130° C. stellt die neue Base eine zähflüssige Masse dar, die sich bei höherer Temperatur zersetzt. In heissem Alkohol und Benzol ist dieselbe nur wenig löslich, in Aether unlöslich. Das salzsaure und schwefelsaure Salz lösen sich in Wasser leicht.

Das zur Diazotirung verbrauchte Nitrit entspricht annähernd den zwei Amidogruppen der obigen Formel. Die in Wasser lösliche Diazoverbindung bildet mit α-Naphtol-α-sulfosäure einen substantiven Baumwollfarbstoff, dessen Ausfärbung auf Baumwolle durch eine rein grünstichig blaue Nüance ausgezeichnet ist und der sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst. Hierdurch unterscheidet sich die beschriebene Base von dem Condensationsproduct aus Formaldehyd und Dianisidin des Patentes Nr. 66737 und dem Condensationsproduct aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin des Zusatzpatentes Nr. 72431, welche beiden letztgenannten Körper mit α-Naphtol-α-sulfosäure rothstichige Blau's liefern, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit graublauer Farbe lösen.

Zu einem analog constituirten Körper gelangt man, wenn in genanntem Beispiel 24,4 kg Dianisidin durch 21,2 kg Tolidin ersetzt werden. Das Condensationsproduct aus 1 Mol. Formaldehyd, 1 Mol. Tolidin und 1 Mol. m-Phenylendiamin stellt ein hellbraunes Pulver dar, das beim Erwärmen auf 130° C. eine harzartige Masse bildet, die sich bei höherer Temperatur zersetzt. Es ist nur wenig löslich in heissem Alkohol und Benzol, beinahe unlöslich in Aether. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich. Die neue Base bildet eine in Wasser lösliche Diazoverbindung, aus welcher sich durch Combination mit Naphthionsäure ein rother substantiver Baumwollfarbstoff erhalten lässt.

Wird in dem beschriebenen Beispiel das basisch salzsaure m-Phenylendiamin durch die gleiche Quantität basisch salzsaures p-Phenylendiamin ersetzt, so erhält man als neues Condensationsproduct ein schwarzbraunes Pulver, das bei Wasserbadtemperatur eine harzartige Masse darstellt. Die Verbindung ist löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Benzol, unlöslich in Aether. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich. Die Diazoverbindung ist in Wasser löslich und bildet mit α-Naphtol-α-sulfosäure einen substantiven Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle blauviolett anfärbt; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist graustichig blau.

Patentanspruch: Darstellung von unsymmetrischen neuen Basen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66737, darin bestehend, dass man an Stelle des dort angegebenen Tolidins und basischen salzsauren Tolidins basisch salzsaures m- oder p-Phenylendiamin und Tolidin bezw. Dianisidin auf eine Formaldehydlösung einwirken lässt.

Nr. 74516. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 68529 vom 19. December 1891.

Vom 15. September 1892.

Im Hauptpatente ist ein neues Verfahren angegeben, um echte Färbungen auf der Faser zu erzeugen, welches darin besteht, dass man beizenfärbende, noch eine freie diazotirbare Amidogruppe enthaltende Amidoazofarbstoffe mit Beizen auf Stoffe druckt, den Stoff in üblicher Weise dämpft, malzt, seift u. s. w. und dann nach einander mit angesäuerten Lösungen von Nitriten und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen oder Aminen behandelt. Wie ferner im ersten Zusatze Nr. 69445 gezeigt ist, lässt sich das Verfahren des Hauptpatentes auch auf die Färberei ausdehnen, indem man den betreffenden, beispielsweise mit Chromsalzen vorgebeizten Stoff mit einem beizenfärbenden Amidoazofarbstoff (welcher noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält) anfärbt und ihn alsdann in der im Hauptpatente beschriebenen Art und Weise weiter behandelt, d. h. erst in eine angesäuerte Nitritlösung und alsdann in das die Componente enthaltende Bad bringt.

Es lassen sich so dieselben Muster auf Geweben erzeugen, wie sie nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten werden können.

Gegenstand des zweiten Zusatzes Nr. 74198 war nun die Ausdehnung des im Hauptpatente und im ersten Zusatze beschriebenen Verfahrens zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser auf Amidoazofarbstoffe, welche mit Hülfe von p-Xylidin ($CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) hergestellt sind. Dieselben werden durch Combination der Diazoverbindungen aus aromatischen Amidocarbonsäuren, wie

o-, -m- oder p-Amidobenzoësäure,
o- oder p-Amidosalicylsäure,
Amido-p-oxybenzoësäure,
Amido-o- oder -m-kresolcarbonsäure,
Amidoanissäure,
Amidophtalsäure,

sowie deren Sulfosäuren mit dem erwähnten p-Xylidin erhalten. Wir erhielten so Nüancen von Gelbbraun, Rothbraun, bis Bordeauxroth und Violett.

Wir haben nun neuerdings gefunden, dass man das im Hauptpatente und den genannten zwei Zusätzen beschriebene Verfahren auch auf Amidoazofarbstoffe ausdehnen kann, die unter Verwendung von o-Amido-p-kresoläther ($CH_3 : NH_2 : OR = 1 : 2 : 4$) und m-Amido-p-kresoläther ($CH_3 : NH_2 : OR = 1 : 3 : 4$) erhalten werden, d. h. Com-

binationen der oben aufgeführten Amidocarbonsäuren, sowie deren Sulfosäuren mit den genannten Amidokresoläthern.

Das Verfahren, um diese beizenfärbenden Amidoazofarbstoffe nach dem Fixiren mit Hülfe von Chromsalzen auf der Faser weiter zu diazotiren und dann mit Phenolen und Aminen zu vereinigen, ist genau dasjenige des Hauptpatentes.

Als Beispiel möge das folgende dienen:

Erzeugung eines waschechten Bordeauxroth.

Der Stoff wird mit einer Druckpaste von folgender Zusammensetzung bedruckt:

100 g einer 20 proc. Paste von m-Amidobenzoësäure-azo-m-amido-p-kresoläther,
200 g Wasser,
640 g essigsaure Stärke-Traganth-Verdickung,
60 g essigsaures Chrom von 20° B.,

dann eine Stunde gedämpft, gekreidet, gemalzt, geseift, gewaschen und dann in ein Bad von salpetriger Säure (erhalten durch Ansäuern einer verdünnten Auflösung von 10 g Natriumnitrit) gebracht.

Nach einer viertel bis halben Stunde wird der Stoff aus diesem Bade herausgenommen, gewaschen und in einer Auflösung von 20 g β-Naphtolnatrium gut umgezogen.

Der Stoff nimmt an den bedruckten Stellen sofort eine bordeauxrothe Färbung an. Nach einer halben Stunde wird er gewaschen und geseift.

Aehnliche Nüancen erhält man bei Verwendung der anderen oben genannten Amidoazofarbstoffe an Stelle von m-Amidobenzoësäureazo-m-amido-p-kresoläther im vorstehenden Beispiel.

Vereinigt man die auf der Faser erzeugten Diazoverbindungen anstatt mit β-Naphtol mit Phenol, so ist die Ausfärbung braun, ebenso mit

Resorcin	braunroth,
α-Naphtol	braunviolett,
β-Naphtolcarbonsäure	violett,
1.8-Dioxynaphtalin	braunviolett,
α-Naphtylamin	blauviolett,
β-Naphtylamin	bordeaux,
Aethyl-β-naphtylamin	violett,
Amidonaphtol	rothbraun,
Amidonaphtoläthern	violettschwarz,
m-Phenylendiamin	braun.

Die Sulfo- und Carbonsäuren dieser Phenole und Amine führen zu ähnlichen Nüancen.

Als Beispiel für die Anwendung des Verfahrens in der Färberei möge das folgende dienen:

Erzeugung eines Blauviolett mit weissem Muster auf Baumwollgewebe.

Der Baumwollstoff wird mit einer Chrombeize, z. B. Chrombisulfit, geklotzt und das gewählte Muster mit Citronensäure herausgeätzt. Dann wird der Stoff mit einer neutralen oder schwach sauren Lösung des Farbstoffes Amidosulfosalicylsäureazo-m-amido-p-kresoläther ausgefärbt, gewaschen, kurze Zeit in ein mit Salzsäure angesäuertes Natriumnitritbad gebracht (etwa fünf bis zehn Minuten lang), herausgenommen, gewaschen und in einer Lösung von β-Naphtolnatrium gut umgezogen. Die braune Farbe der Diazoverbindung geht dabei sofort in ein schönes Blauviolett über. Der Stoff wird nach beendeter Kuppelung aus dem Bade herausgenommen, gewaschen und geseift. Selbstverständlich kann man statt weisser auch bunte Muster in den chrombedruckten Stoff einätzen.

Patentanspruch: Die weiteren Ausführungsformen des durch die Patente Nr. 68529, 69445 und 74198 geschützten Verfahrens unter Verwendung der durch Combination der Diazoverbindungen aromatischer Amidocarbonsäuren, Amidooxycarbonsäuren, Amidoalkyloxycarbonsäuren, sowie deren Sulfosäuren mit o-Amido-p-kresoläther ($CH_3:NH_2:OR = 1:2:4$) bezw. m-Amido-p-kresoläther ($CH_3:NH_2:OR = 1:3:4$) entstehenden beizenfärbenden Amidoazofarbstoffe.

Nr. 74593. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. December 1890.

Wird in der Diamido-α-naphtalindisulfosäure eine Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so entsteht eine Säure, welche als Amidonaphtoldisulfosäure H bezeichnet wird. Diese Säure vereinigt sich ähnlich wie die γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Tetrazoverbindungen zu direct färbenden Baumwollfarbstoffen. Dieselben unterscheiden sich von den früher erhaltenen durch klarere Töne und grössere Löslichkeit.

I. Farbstoff aus 1 Aeq. Tetrazoverbindung und 2 Aeq. H-Säure.

Je nachdem die Combination in alkalischer oder saurer Lösung vorgenommen wird, entstehen verschiedene Farbstoffe. Von besonderem Werthe sind die alkalisch gebildeten Combinationen. Z. B. 9,2 kg Benzidin werden diazotirt und zu der alkalischen Lösung von 38 kg Amidonaphtoldisulfosäure H hinzugegeben. Der Farbstoff scheidet sich in glänzenden Nädelchen aus. Er färbt auf ungebeizte Baumwolle ein tiefes klares Blau.

Die analogen Farbstoffe aus anderen Diaminen geben folgende Farbentöne:

	alkalisch gebildet
Tolidin	grünblau,
Methylbenzidin	blau,
Diamidoäthoxydiphenyl	grünblau,
Diamidodiphenoläther	grünblau,
Diamidostilben	blau,
p-Phenylendiamin	blau.

II. Farbstoffe aus 1 Aeq. Tetrazoverbindung, 1 Aeq. H-Säure und 1 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Beim Vermischen von 1 Aeq. Tetrazodiphenyl mit 1 Aeq. H-Säure entsteht ein violetter, mässig löslicher Zwischenkörper, der sich mit 1 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu einem Farbstoff vereinigt, der leichter löslich ist und wesentlich blauer färbt als Diaminschwarz.

Beispiel: 21 kg Tolidin werden diazotirt und zu der alkalisch gemachten Lösung 38 kg Amidonaphtoldisulfosäure H hinzugegeben; alsdann setzt man eine Lösung von 27 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure zu und lässt 48 Stunden bei ca. 15° C. stehen. Der gebildete Farbstoff fällt als schwarzblauer Niederschlag aus. Er färbt Baumwolle schwarzblau.

III. Farbstoffe aus 1 Aeq. Tetrazoverbindung, 1 Aeq. H-Säure und 1 Aeq. eines anderen Phenols oder Amins.

Der unter II. beschriebene Zwischenkörper lässt sich mit Phenolen und Aminen zu Farbstoffen vereinigen, in denen die Eigenschaften der Amidonaphtolfarben (Intensität, Diazotirfähigkeit u. s. w.) unverändert zur Geltung kommen.

Die analog dargestellten Producte aus den anderen Diaminen färben bei Anwendung von

	alkalisch combinirt:	sauer combinirt:
Benzidin	blauschwarz,	rothblau,
Methylbenzidin	blauschwarz,	rothblau,
Diamidoäthoxydiphenyl .	schwarzblau,	blau,
Diamidodiphenyläther . .	schwarzblau,	blau.

Beispiel: 23 kg Diamidoäthoxydiphenyl werden diazotirt und zu einer alkalischen Lösung von 38 kg Amidonaphtoldisulfosäure H hinzugegeben. Alsdann lässt man eine Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-sulfosäure einlaufen und filtrirt den Farbstoff, der nach 24 Stunden fertig gebildet ist, ab. Er färbt Baumwolle tiefblau.

In gleicher Weise erhält man eine Reihe anderer Farbstoffe, von denen die wichtigsten folgende Töne färben:

Zwischenkörper aus 1 Aeq. Diamin und 1 Aeq. H-Säure combinirt mit

α-Naphtol	violett,
β-Naphtol	violett,
α-Naphtol-α-sulfosäure	violettblau,
β-Naphtolmonosulfosäure F	violett,
β-Naphtol-α-disulfosäure	blau,
β-Naphtol-δ-disulfosäure	grünblau,
$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	schwarzblau,
α-Naphtylamin-α-sulfosäure	rothviolett,
β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	rothviolett,
β-Naphtylaminsulfosäure F	rothviolett,
m-Phenylendiamin	violettgrau,
Phenol	schwarz (röthlich),
Salicylsäure	schwarzviolett.

Bei Verwendung der anderen oben genannten Paradiamine erhält man ganz analoge Producte von nahezu gleichem Ton.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Amidonaphtoldisulfosäure H), darin bestehend, dass entweder

a) 2 Aeq. dieser Säure mit 1 Aeq. der Tetrazoverbindungen eines der folgenden Paradiamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung, oder

b) 1 Aeq. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther alkalisch mit 1 Aeq. Amidonaphtoldisulfosäure H und 1 Aeq. der folgenden Körper verbunden werden: α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, β-Naphtol-δ-disulfosäure, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, α-Naphtylamin-α-sulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, m-Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer oder alkalisch).

Nr. 74629. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen mittels Dioxydiphenylmethans.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Vom 8. October 1892.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen, welche Dioxydiphenylmethan als Componente enthalten. Das hierbei verwendete Dioxydiphenyl-

methan kann leicht durch Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd in wässeriger Lösung auf 2 Mol. geschmolzenes Phenol in Gegenwart von Salzsäure dargestellt werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Tetrazoverbindungen aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, sowie die Zwischenproducte aus 1 Mol. der genannten Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. Sulfanilsäure oder Naphthionsäure sich leicht mit diesem Dioxydiphenylmethan combiniren lassen und zur Bildung von substantiven Baumwollfarbstoffen Veranlassung geben.

Als technisch wichtig haben sich folgende Farbstoffe erwiesen:

Zwischenproduct aus	combinirt mit	färbt
1 Mol. Benzidin + 1 Mol. Sulfanilsäure	Dioxydiphenylmethan	gelb
1 „ Dianisidin + 1 Mol. Sulfanilsäure	desgl.	gelbbraun
1 „ Benzidin + 1 Mol. Naphthionsäure . . .	desgl.	roth
1 „ Tolidin + 1 Mol. Naphthionsäure . . .	desgl.	orange
1 „ Dianisidin + 1 Mol. Naphthionsäure . .	desgl.	bordeaux-roth

Beispiel: 18,4 kg Benzidin oder 24,4 kg Dianisidin werden in 600 Liter Wasser, welche 60 kg Salzsäure von 21° B. enthalten, gelöst und mit 13,8 kg Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine auf 500 Liter gebrachte Lösung von 19,5 kg sulfanilsaurem Natron und 50 kg essigsaurem Natron unter gutem Umrühren einfliessen. Nach zwei- bis dreistündiger Einwirkungsdauer ist die Bildung des Zwischenproductes beendet. Hierauf trägt man dasselbe in eine Lösung von 20 kg Dioxydiphenylmethan, 7 kg kaustischer Soda und 50 kg kohlensaurem Natron in 500 Liter Wasser ein. Nach etwa einstündigem Stehen kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus; derselbe stellt, getrocknet, ein dunkel rothbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar, während das Congogelb nur als Paste verwendbar ist.

Zur Darstellung eines rothen Farbstoffes ersetzt man in obigem Beispiel die 19,5 kg sulfanilsaures Natron durch 24,5 kg naphthionsaures Natron oder man ersetzt auch zugleich die 18,4 kg Benzidin durch 21,2 kg Tolidin.

Die genannten Farbstoffderivate des Dioxydiphenylmethans sind in ihren chemischen Reactionen auffallend verschieden von den entsprechenden Derivaten des Phenols, wie sich aus der Gegenüberstellung in der Tabelle auf nebenstehender Seite ergiebt.

Mit Congogelb gefärbte Baumwolle wird beim Durchziehen durch concentrirte Salzsäure violett; Baumwolle, die mit dem entsprechenden Derivat des Dioxydiphenylmethans gefärbt ist, wird unter denselben Bedingungen rothbraun. Der Farbstoff aus dem Dioxydiphenylmethan ist auch alkaliechter als das Congogelb.

	Benzidin { Sulfanilsäure / Phenol (Congogelb des Patentes Nr. 40954)	Benzidin { Sulfanilsäure / Dioxydiphenylmethan
In concentr. Schwefelsäure	fuchsinrothe bis braunrothe Lösung	violette Lösung
Beim Verdünnen mit Wasser	gelbbrauner Niederschlag	dunkel rothbrauner Niederschlag
In concentr. Salzsäure	etwas löslich, Lösung orange	sehr wenig löslich, Lösung schmutzig rothbraun

Sämmtliche beschriebenen Farbstoffe zeigen die merkwürdige Eigenschaft, eine weitere Azogruppe in ihr Molecül einführen zu lassen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen, welche Dioxydiphenylmethan als Componente enthalten, durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan in Abänderung des durch Patent Nr. 40954 geschützten Verfahrens mit den aus folgenden Körpern entstehenden Zwischenproducten:

1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Sulfanilsäure,
1 „ Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 „ Tetrazoditolyl + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 „ Tetrazodiphenoläther (aus Dianisidin) + 1 Mol. Sulfanilsäure,
1 „ Tetrazodiphenoläther (aus Dianisidin) + 1 Mol. Naphthionsäure.

Nr. 74642. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und o-Amidophenol mittelst Formaldehyd.

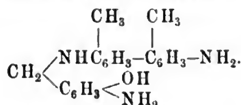
L. Durand, Huguenin u. Cie. in Hüningen (Elsass).

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 66737 vom 6. April 1892.

Vom 31. October 1893.

Nach den Angaben der Zusatzpatente Nr. 72431 und 74386 entstehen bei der Reaction von Formaldehyd auf ein Gemenge von Tolidin und Anilinsalz oder von Tolidin und basisch salzsaurem m- oder p-Phenylendiamin neue unsymmetrisch constituirte Basen, die von grossem technischem Werthe sind, weil man mit Hülfe ihrer Tetrazoverbindungen zu einer neuen Reihe von Disazofarbstoffen gelangt, die ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade anfärben. Im Verlaufe weiterer Untersuchungen wurde gefunden, dass man ähnliche unsymmetrische Basen erhalten kann, wenn man in obigen Beispielen die Mono- oder Diamine durch o-Amidophenol ersetzt. Die bei der Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd auf ein Gemenge von 1 Mol. Tolidin und 1 Mol. salz-

saurem o-Amidophenol entstehende neue Base enthält ausser zwei Amidogruppen noch eine Hydroxylgruppe. und ist in Folge dessen durch ihre weniger ausgesprochene Basicität gekennzeichnet; ihre zweisäurigen Salze werden schon durch Wasser in basische Salze zersetzt, auf Zusatz von viel Wasser zur stark sauren Lösung wird das basische Salz ausgefällt. Die muthmaassliche Constitution ist folgende:



Die neue Base ist sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol; die sauren wässerigen Lösungen ihrer Salze besitzen eine starke grüne Fluorescenz.

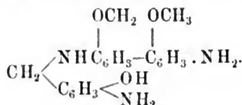
Die Base beginnt bei 75° C. zu schmelzen und stellt bei Wasserbadtemperatur ein zähflüssiges Harz dar, oberhalb 100° C. findet unter Aufschäumen Zersetzung statt.

Wird die kalte saure Lösung mit Nitrit versetzt, so fällt die Tetrazoverbindung in braungelben Flocken aus; dieselbe bildet z. B. mit Naphthionsäure einen rothen substantiven Baumwollfarbstoff. Das zur Diazotirung verbrauchte Nitrit entspricht annähernd den zwei Amidogruppen der angenommenen Formel.

Beispiel zur Darstellung der neuen Base:

21,2 kg Tolidin und 14,5 kg salzsaures o-Amidophenol werden mit Alkohol zu einer Paste angerieben und hierauf mit 7,5 kg 40 proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Reaction beginnt sofort unter bedeutender Wärmeentwickelung, die Masse verdickt sich und wird ziegelroth. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction zu Ende geführt und fast sämmtliches Tolidin und o-Amidophenol zur Bildung der neuen Base verbraucht. Zur Entfernung der geringen Menge nicht in Reaction getretenen Tolidins behandelt man die Schmelze mit verdünnter heisser Schwefelsäure, wobei der grösste Theil in Lösung geht, während schwer lösliches schwefelsaures Tolidin durch Filtration getrennt wird. Nach mehrstündigem Stehen der schwefelsauren Lösung scheidet sich am Boden der Gefässe eine kleine Quantität schwarzen Harzes ab. Die Lösung wird hiervon abgezogen und durch Zusatz von Ammoniak der neue Körper in hell gelbbraunen Flocken ausgefällt.

Wenn man in genanntem Beispiel statt 21,2 kg Tolidin 24,4 kg Dianisidin anwendet, so erhält man eine Base von folgender Zusammensetzung:



Sie stellt eine schwarzbraune, harzartige Masse dar, ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, ihr salzsaures und schwefelsaures Salz lösen sich in Wasser.

Die in Wasser lösliche Tetrazoverbindung bildet z. B. mit α-Naphtol-α-sulfosäure einen blauen, substantiven Baumwollfarbstoff.

Patentanspruch: Darstellung von unsymmetrischen neuen Basen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66737, darin bestehend, dass man an Stelle des dort angegebenen Tolidins und basischen salzsauren Tolidins salzsaures o-Amidophenol und Tolidin bezw. Dianisidin auf eine Formaldehydlösung einwirken lässt.

Nr. 74699. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung benzylirter Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 5. Mai 1893.

Die Amidoazofarbstoffe der allgemeinen Formel $NH_2-R-N=N-R^1$ (wobei unter R^1 die Reste von gekuppelten Dioxynaphtalinsulfosäuren zu verstehen sind) werden beim Behandeln mit Benzylchlorid oder analogen Benzylverbindungen in Gegenwart von Alkalien glatt in die entsprechenden Benzylfarbstoffe übergeführt, welche technisch wichtige Vorzüge gegenüber den Ausgangsproducten besitzen.

Letztere können auf bekannte Weise erhalten werden, wenn man z. B. die Acetylverbindungen von Diaminen bezw. substituirten Diaminen diazotirt, dann die resultirenden Diazoproducte mit Dioxynaphtalinsulfosäure kuppelt und hieraus die Acetylgruppe abspaltet, oder wenn man, ausgehend von Mononitroverbindungen der Amine bezw. substituirten Amine, deren Diazoderivate mit Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt und nach beendigter Kuppelung die Nitrogruppe durch geeignete Reductionsmittel in die Amidogruppe überführt.

Von den genannten Ausgangsproducten liefern besonders diejenigen werthvolle Resultate, welche in obiger Weise aus Monoacetyl-p-phenylendiamin bezw. p-Nitranilin und den Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins gewonnen werden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe erfolgt allgemein in der Weise, dass man 1 Mol. der zunächst gebildeten Amidoazoproducte mit 1 Mol. Benzylchlorid bezw. einer analogen Benzylverbindung und 1 Mol. Alkali bezw. $^1/_2$ Mol. Alkalicarbonat behandelt.

Beispiel: Farbstoff, erhalten durch Benzyliren von p-Amidobenzolazo-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α_3-monosulfosäure.

38,1 kg des aus Acetyl-p-phenylendiamin durch Diazotiren, Kuppeln mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_3-monosulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe erhältlichen Farbstoffs werden in Wasser gelöst. Nach

Zusatz von 12,7 kg Benzylchlorid und 7 kg Potasche schüttelt bezw. rührt man unter gelindem Erwärmen, bis der Geruch des Benzylchlorids vollständig verschwunden ist. Der schwer lösliche Farbstoff wird durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Er färbt Wolle in saurem Bade dunkelblau.

In ähnlicher Weise erhält man die anderen Farbstoffe, wenn man an Stelle des in vorstehendem Beispiele benutzten Amidoazoproductes die analogen Amidoazoverbindungen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure bezw. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure verwendet.

Dieselben erzeugen auf Wolle in saurem Bade rein blaue Nüancen.

An Stelle des Benzylchlorids (1 Mol.) kann man natürlich Benzylbromid oder ähnliche Benzylirungsmittel, an Stelle von Potasche ($^1/_2$ Mol.) lassen sich andere Alkalicarbonate ($^1/_2$ Mol.) oder auch Aetzalkalien (1 Mol.) verwenden.

Die so entstehenden Farbstoffe stellen Gemische von den in der französischen Patentschrift Nr. 212648 zuerst beschriebenen Monobenzyl-p-amidobenzolazo-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffen und von p-Amidobenzolazo-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuremonobenzylesterfarbstoffen dar, deren gleichzeitige Bildung dadurch veranlasst wird, dass beim Benzyliren der Benzylrest theils Wasserstoff in der Amidogruppe substituirt, theils mit einer Sulfogruppe unter Bildung von Sulfobenzylestern reagirt.

Von den nicht benzylirten Amidoazofarbstoffen unterscheiden sich die neuen Farbstoffe hauptsächlich dadurch, dass sie auf Wolle in sauren Bädern rein blaue Nüancen liefern, während die ersteren mehr oder weniger rothviolette Färbungen erzeugen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Wolle in saurem Bade färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man Amidoazofarbstoffe der allgemeinen Formel



$$NH_2—R—N{=}N—R^1$$

(worin mit R^1 die Reste von gekuppelten Dioxynaphtalinsulfosäuren bezeichnet sind) mit Benzylchlorid bezw. analogen Benzylverbindungen bei Gegenwart von Alkalien behandelt.

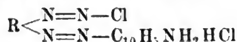
2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. derjenigen Amidoazofarbstoffe, welche aus Monoacetyl-p-phenylendiamin bezw. p-Nitranilin durch Diazotiren, Kuppeln mit $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_3-monosulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure oder $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und durch darauf folgendes Abspalten der Acetylgruppe bezw. Reduciren der Nitrogruppe erhalten werden können, mit 1 Mol. Benzylchlorid oder analogen Benzylirungsmitteln in Gegenwart von $^1/_2$ Mol. Alkalicarbonat bezw. 1 Mol. Alkalihydroxyd behandelt.

Nr. 74726. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 27. October 1892.

Combinirt man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. α-Naphtylamin, so erhält man Körper, welche neben einer diazotirbaren Amidogruppe noch eine active Diazogruppe enthalten und denen die allgemeine Constitutionsformel



$$R<\begin{matrix} N{=}N{-}Cl \\ N{=}N{-}C_{10}H_5NH_2HCl \end{matrix}$$

zukommt.

Diese Diazo-azokörper, die in Pastenform in den Handel gebracht werden sollen, lösen sich in kaltem Wasser mit carmoisinrother Farbe, sind bei Temperaturen unter 60° beständig, vertragen jedoch das Trocknen nicht und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung. Durch Alkalien werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwickelung zersetzt. Die genannten Verbindungen besitzen nun, wie wir gefunden haben, die ebenso interessante als werthvolle Eigenschaft, dass sie sich in saurer, wässeriger Lösung schon bei mässiger Temperatur ohne Beize auf der vegetabilischen Faser, sowie auf Seide fixiren lassen, ohne ihrer charakteristischen Eigenschaften als Diazoverbindung verlustig zu gehen.

Auf Grund dieser Beobachtung konnte man vermuthen, dass man durch Behandlung der mit der Diazoverbindung gefärbten bezw. bedruckten Faser mit Phenolen und Aminen (den Entwicklern) Farbstoffe direct auf der Faser erzeugen könne. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Die erzielten Farbstoffe geben je nach der Art des angewendeten Entwicklers von Gelb durch Roth ein Schwarzviolett und zeichnen sich durch prächtige satte Nüancen und hervorragende Echtheit aus.

Von Diazo-azokörpern der oben angegebenen Art benutzen wir zu diesem Verfahren diejenigen, welche entstehen durch Einwirkung von 1 Mol. α-Naphtylamin auf 1 Mol. der folgenden Tetrazophenyltolyl, Tetrazoditolyl, p-Tetrazobenzol, Tetrazomonomethoxy-(äthoxy)-diphenyl, Tetrazomonomethoxy-(äthoxy)-phenyltolyl, Tetrazodiphenoldimethyl-(diäthyl)-äther, Tetrazodiphenoxylessigsäure, Tetrazonaphtalin, Tetrazofluoren, Tetrazostilben, Tetrazocarbazol, Tetrazodiphenylenoxyd, Tetrazoditoluylenoxyd.

Wir erläutern das Verfahren durch folgendes Beispiel:

10 kg Baumwolle oder Seide werden in ein auf 40° erwärmtes Bad eingebracht, welches hergestellt ist durch Auflösen von $1/2$ kg einer 20 proc. Paste des durch Einwirkung von 1 Mol. α-Naphtylamin auf 1 Mol. Tetrazodiphenyl erhaltenen Productes in 100 Liter Wasser,

welchem 8 Liter Salzsäure von 20° B. zugefügt sind. Man zieht nun drei bis fünf Stunden bei 30 bis 40° gut um. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Flotte vollständig ausgezogen und die Faser tief rothschwarz gefärbt. Während dieses Processes muss die Gegenwart von Metallen auf's peinlichste vermieden werden. Man wringt nun gut aus und lässt die Waare, ohne sie vorher zu spülen, eine Lösung von 100 g β-Naphtol und 2 kg Soda in 100 Liter Wasser passiren. Nach einigen Minuten ist die Faser tief braunroth gefärbt, und zwar vollständig licht-, luft- und seifenecht. Dabei bleibt die Faser gänzlich intact.

Verwendet man statt β-Naphtol Phenol, so entsteht ein Braungelb, Dioxynaphtalin liefert ein Schwarzbraun, α-Naphtylamin ein braunes Roth, β-Naphtylamin ein klares Roth, kurz, jedes Phenol oder Amin erzeugt andere Färbungen. Auch die Sulfosäuren der Phenole und Amine lassen sich mit gutem Erfolge als Entwickler benutzen. Amine kuppelt man am besten in salzsaurer oder essigsaurer, Phenole in alkalischer, Dioxynaphtalin in alkalischer oder saurer Lösung. Die in saurer Lösung erhaltenen Färbungen werden dann nochmals durch etwas alkalisches Wasser gezogen. Es hat sich nun ferner gezeigt, dass die nach dem vorstehenden Verfahren erzeugten Färbungen sich nach bekannter Methode auf der Faser weiter diazotiren und mit Phenolen und Aminen, Amidophenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen; je nach der Art des Entwicklers entstehen neue Farbtöne von überaus grosser Tiefe. Hat man z. B. nach obigem Beispiel an Stelle von β-Naphtol und Soda 100 Liter einer 1 proc. Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin verwendet, so entsteht ein braunes Roth, welches, auf der Faser weiter diazotirt und mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S entwickelt, ein absolut echtes Schwarz liefert, welches dem Anilinschwarz an Schönheit überlegen ist.

Sämmtliche Phenole, ebenso alle Amine, eignen sich mehr oder weniger gut als Entwickler.

Sollen die Diazo-azokörper zum Druck verwendet werden, so druckt man sie am besten mit einer Druckfarbe auf, welche 5 bis 6 Proc. der Diazo-azoverbindung in gewöhnlicher Verdickung mit Essigsäure und 5 proc. essigsaurem Natron enthält, und nimmt die Waare, ohne sie zu trocknen, sofort durch die Entwickler. Das Weiterdiazotiren des Farbstoffes auf der Faser und die Kuppelung mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren geschieht genau in der oben angegebenen Weise.

Das vorstehend geschilderte Verfahren eignet sich für vegetabilische Fasern aller Art, sowie für Seide in rohem, gebleichtem, losem, gesponnenem oder gewobenem Zustande. Für andere animalische Fasern, namentlich Wolle, eignet sich das Verfahren nicht.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Erzeugung licht-, luft- und seifenechter Farbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man die durch Ein-

wirkung von 1 Mol. α-Naphtylamin auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins entstehenden, eine diazotirbare Amidogruppe enthaltenden Diazo-azokörper direct ohne Beize sauer auffärbt bezw. druckt und die Waare alsdann durch die Entwickler (Amine, Phenole, Amidophenole oder deren Sulfo- und Carbonsäuren) passiren lässt.

2. Verfahren zur Ueberführung der nach dem in Anspruch 1. geschützten Verfahren auf der Faser erzeugten Farbstoffe in neue, darin bestehend, dass man die nach Anspruch 1. behandelte Waare direct auf der Faser weiter diazotirt und mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppelt.

Nr. 74775. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche Naphtylglycin als Componente enthalten.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

Vom 8. December 1891.

Bisher sind Amidoazofarbstoffe, namentlich diejenigen der Congogruppe, meist in Form von Sulfosäuren löslich gemacht worden. Verwendet man dagegen Glycine zur Combination mit Tetrazosalzen, so erhält man Farbstoffe, welche entweder löslich sind, oder doch mittelst weniger Sulfogruppen löslich gemacht werden können, so dass auf diese Weise Farbstoffe erhalten werden, welche gegenüber den entsprechenden sulfonirten Producten sich durch grössere Farbkraft auszeichnen; ausserdem zeigen sie sämmtlich eine vollkommene Alkaliechtheit, auch in jenen Nüancen, welche bisher aus Naphtolsulfosäuren gewonnen wurden und alkaliempfindlich sind. Die Verwandtschaft zur Baumwollfaser ist eine sehr grosse. Wird 1 Mol. eines p-Diamins nach den bekannten Methoden in seine Tetrazoverbindung übergeführt und der alkalischen, essigsauren oder alkoholischen Lösung zweier Molecüle eines der beiden Naphtylglycine hinzugefügt, so bildet sich nach kurzer Zeit glatt der betreffende Disazofarbstoff; nimmt man nur 1 Mol. der Glycine und lässt auf dasselbe 1 Mol. der Tetrazokörper einwirken, so bilden sich quantitativ Zwischenproducte, die noch eine Diazogruppe frei haben und daher im Stande sind, mit einem weiteren Molecül eines Phenols oder Amins zu reagiren und so gemischte Farbstoffe zu geben; letztere können auch in der Weise dargestellt werden, dass man auf ein Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazokörper und 1 Mol. eines Phenols oder Amins 1 Mol. Glycin einwirken lässt. Während in der Farbstoffdarstellung ein Unterschied zwischen den beiden Glycinen nicht zu beobachten ist — beide combiniren sich rasch und glatt —, zeigen die auf diese Weise dargestellten Farbstoffe wesentlich verschiedene Eigenschaften. So giebt z. B. Tetrazodiphenyl

mit α-Naphtylglycin einen blaurothen, leicht löslichen Farbstoff, während es sich mit β-Glycin zu einem in Wasser unlöslichen Farbstoff verbindet. Ueberhaupt bedürfen die aus β-Glycin entstehenden Farbstoffe noch einer oder mehrerer Sulfogruppen, um wasserlöslich zu sein, zeigen aber den entsprechenden Naphtylaminfarbstoffen gegenüber insofern eine grössere Löslichkeit, als ein Disazofarbstoff schon durch eine einzige Sulfogruppe wasserlöslich gemacht werden kann, wenn er auch nur ein β-Naphtylglycin enthält. Hat aber ein Farbstoff zwei β-Naphtylglycingruppen und eine Sulfogruppe, so ist er ebenso leicht löslich, wie ein analoger Naphtylaminfarbstoff mit zwei Sulfogruppen. Während also die α-Glycingruppe der Sulfogruppe gleichwerthig lösend wirkt, leistet die β-Glycingruppe nur noch etwa die Hälfte dieser Function. Die Farbstoffe aus dem α-Glycin zeigen die Eigenschaft der α-Naphtylaminazofarbstoffe, säureempfindlich zu sein, sie werden durch Säuren blau gefärbt, während die β-Glycinfarbstoffe sich ähnlich den β-Naphtylaminazofarbstoffen verhalten.

Beispiele:

1. Der Tetrazokörper aus 18,4 kg Benzidin, 50 kg Salzsäure, 33 Proc., und 13,8 kg Natriumnitrit wird mit einer alkalischen Lösung mit 40,2 kg α-Naphtylglycin vereinigt. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung beendet. Der filtrirte und getrocknete Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, welches sich in Wasser leicht auflöst und Baumwolle im alkalischen Bade blauroth anfärbt. Der Farbstoff geht gut auf.

2. Der aus 18,4 kg Benzidin dargestellte Tetrazokörper wird in eine alkalische Lösung von 20,1 kg α-Naphtylglycin eingetragen. Nach einigem Rühren ist die Tetrazoverbindung verbraucht und das unlösliche Zwischenproduct als dunkler Niederschlag ausgeschieden; man giebt zu demselben 24,6 kg β-naphtylamin-β-sulfosaures Natron, worauf nach längerem Rühren ein Disazofarbstoff entsteht, der sich vom vorher beschriebenen durch seine gelbere Nüance und seine grössere Säureechtheit unterscheidet.

3. 24,6 kg Benzidinsulfon werden auf die bekannte Weise durch 13,8 kg Natriumnitrit tetrazotirt und zu einer alkalischen Lösung von 40,2 kg α-Naphtylglycin hinzugefügt. Der Farbstoff bildet sich sofort und stellt nach dem Aufarbeiten ein dunkles Pulver dar, das im alkalischen Bade Baumwolle in der Nüance des Azoblaus anfärbt, von welchem der Farbstoff sich vortheilhaft dadurch unterscheidet, dass er im Sodabade gefärbt werden kann.

4. 23,6 kg Benzidinmonosulfosäure wird mit 13,8 kg Natriumnitrit in saurer Lösung in ihre Tetrazoverbindung übergeführt und in eine alkalische Lösung von 40,2 kg β-Naphtylglycin eingetragen. Der Farbstoff entsteht sofort. Er ist in Wasser leicht löslich und färbt Baumwolle mit blaurother Nüance (ähnlich wie Heliotrop), ist nicht sehr säureempfindlich und geht gut auf.

Charakteristik der Farbstoffe.

a) Einfache Farbstoffe.

	Aussehen	Wässerige Lösung	Wässerige Lösung auf Zusatz von			Lösung in concentrirter		Färbt Baumwolle
			Salzsäure	Essigsäure	Natronlauge	Schwefelsäure	nach dem Verdünnen mit Wasser	
1 Mol. Benzidin + 2 Mol. α-Naphtylglycin	braunrothes Pulver	gelbroth	violetter Niederschlag	brauner Niederschlag	wird heller	blau	violetter Niederschlag	blauroth
1 Mol. Benzidinmonosulfosäure + 2 Mol. α-Naphtylglycin	dunkelgrünes Pulver	blau	blauer Niederschlag	blauer Niederschlag	Röthung	blau	blaurother Niederschlag	röthblau
1 Mol. Benzidindisulfosäure + 2 Mol. α-Naphtylglycin	dunkelgrünes metallisch glänzendes Pulver	blauroth	blauer Niederschlag	blauer Niederschlag	Röthung	blau	blauer Niederschlag	blau
1 Mol. Benzidinsulfon + 2 Mol. α-Naphtylglycin	dunkelbraunes Pulver	blauroth	rothbrauner Niederschlag	rothbrauner Niederschlag	Röthung	grünblau	blaurother Niederschlag	blau
1 Mol. Benzidinsulfondisulfosäure + 2 Mol. α-Naphtylglycin	dunkelgrünes Pulver	blauroth	blauer Niederschlag			blau	blauer Niederschlag	blau
1 Mol. Dianisidin + 2 Mol. α-Naphtylglycin	dunkelgrünes metallisch glänzendes Pulver	rothblau	blauer Niederschlag	rothbrauner Niederschlag	rother Niederschlag	blau	blauer Niederschlag	blau
1 Mol. Benzidinmonosulfosäure + 2 Mol. β-Naphtylglycin	metallisch glänzendes grünes Pulver	blauroth	rothblauer Niederschlag	wird blauer	keine Veränderung	blau	blauer Niederschlag	röthlichblau

b) Gemischte Farbstoffe.

	Aussehen	Wässerige Lösung	Wässerige Lösung auf Zusatz von: Salzsäure	Essigsäure	Natronlauge	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbt Baumwolle
1 Mol. Benzidin + 2 Mol. Naphthionsäure und α-Naphtylglycin	rothbraunes Pulver	weinroth	blauer Niederschlag	graublauer Niederschlag	wird gelber	blau	blauvioletter Niederschlag	blauroth
1 Mol. Benzidin + 2 Mol. Naphthionsäure und β-Naphtylglycin	braunes metallglänzendes Pulver	gelbroth	graublauer Niederschlag	rothbrauner Niederschlag	keine Aenderung	blau	blauer Niederschlag	roth
1 Mol. Benzidin + 2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure Br. und α-Naphtylglycin	dunkelbraunes Pulver	dunkelroth	brauner Niederschlag	rothrauner Niederschlag	wird gelber	blau	rothblauer Niederschlag	roth
1 Mol. Tolidin + 2 Mol. Naphthionsäure und α-Naphtylglycin	braunes Pulver	gelbroth	dunkelbrauner Niederschlag	braune Fällung	wird gelber	blau	blauer Niederschlag	roth
1 Mol. Tolidin + 2 Mol. Naphthionsäure und β-Naphtylglycin	dunkelgrünes metallisch glänzendes Pulver	gelbroth	rothbrauner Niederschlag	braune Verfärbung	keine Aenderung	blau	blauer Niederschlag	roth
1 Mol. Tolidin + 2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure Br. und α-Naphtylglycin	dunkelgrünes Pulver	gelbroth	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	wird gelber	blau	graublauer Niederschlag	roth
1 Mol. Tolidin + 2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure Br. und β-Naphtylglycin	braunes metallisch schimmerndes Pulver	fuchsinroth	rothbrauner Niederschlag	keine Aenderung	wird etwas gelber	blau	brauner Niederschlag	gelbroth
1 Mol. Tolidin + 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure N. W. und α-Naphtylglycin	dunkles metallglänzendes Pulver	blauroth	blauer Niederschlag	wird blauer	wird gelber	blau	blauer Niederschlag	blau
1 Mol. Dianisidin + 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure N. W. und α-Naphtylglycin	dunkles metallglänzendes Pulver	rothblau	blauer Niederschlag	wird blauer	wird gelber	blau	blauer Niederschlag	blau

5. Man lässt eine aus 18,4 kg Benzidin hergestellte Tetrazolösung in eine sodaalkalische Lösung von 20,1 kg β-Naphtylglycin einfliessen. Nach einigem Rühren ist die Tetrazoverbindung verschwunden und das unlösliche Zwischenproduct gebildet. Nun wird eine Lösung von 22,4 kg trockenem naphthionsaurem Natron zu dem Zwischenproduct hinzugegeben und zur Vollendung der Farbstoffbildung einige Stunden gerührt.

Während der gemischte Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. Naphthionat unlöslich und deshalb zum Färben ungeeignet ist, erscheint der zuletzt genannte Farbstoff durch das Hinzutreten einer CH_2—COOH-Gruppe in β-Stellung vollständig löslich und zum Färben von Baumwolle im alkalischen Bade verwendbar.

6. Der aus 21,2 kg Tolidin bereitete Tetrazokörper giebt mit 20,1 kg α-Glycin ebenfalls einen unlöslichen Zwischenkörper, welcher, in eine alkalische Lösung von 24,6 kg α-naphtolsulfosaurem Natron ($\alpha_1 \alpha_2$) eingetragen, einen Farbstoff liefert, welcher Baumwolle im alkalischen Bade indulinartig anfärbt.

7. Ersetzt man im vorigen Beispiel das Tolidin durch die äquivalente Menge Dianisidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle blau anfärbt. (Vergl. die Tabellen auf S. 825 und 826.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von einfachen oder gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche Naphtylglycin als Componente enthalten, darin bestehend, dass entweder

a) 2 Mol. α-Naphtylglycin mit 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin gemäss Patent Nr. 28753 oder von Dianisidin gemäss Patent Nr. 38802 oder von Benzidinsulfon bezw. Benzidinmono- oder -disulfosäure bezw. Benzidinsulfondisulfosäure gemäss Patent Nr. 27954 oder
b) 2 Mol. β-Naphtylglycin mit 1 Mol. Benzidinmonosulfosäure gemäss Patent Nr. 38664 oder
c) 1 Mol. α- oder β-Naphtylglycin zunächst mit 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin bezw. Tolidin gemäss Patent Nr. 39096 oder von Dianisidin gemäss Patent Nr. 40247 und die so entstehenden Zwischenkörper sodann mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$- oder $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure oder mit $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure gepaart werden.

Nr. 75015. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure II.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. December 1890.

Die Amidonaphtoldisulfosäure II liefert bei der Combination mit Diazoverbindungen in saurer Lösung werthvolle Azofarbstoffe, welche

ähnliche Eigenschaften besitzen, wie die analogen, mittelst γ-Amidonaphtolsulfosäure nach dem durch Anspruch 2. des Patentes Nr. 55024 geschützten Verfahren hergestellten Combinationen, und welche namentlich Wolle sehr gleichmässig und echt färben. Von den in alkalischer Lösung aus Diazoverbindungen und Amidonaphtoldisulfosäure H entstehenden Farbstoffen unterscheiden sich die hier beschriebenen, in saurer Lösung gebildeten durch ihre mehr deckende und gelbere Nüance, durch wesentlich bessere Lichtechtheit, sowie namentlich durch die Reactionsfähigkeit ihrer Hydroxylgruppe.

Beispiel: 13.8 kg p-Nitranilin werden in saurer Lösung diazotirt. Man giebt dann eine neutrale Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H hinzu, so dass die Endreaction stark sauer bleibt. Es entsteht eine rothe Lösung, aus der sich der Farbstoff theilweise abscheidet. Durch Zusatz von Kochsalz wird die Fällung vervollständigt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle violettroth, während der analoge, alkalisch gebildete Farbstoff schwarzviolett färbt.

In entsprechender Weise erhält man folgende Farbstoffe:

Die Diazoverbindung von:	färbt Wolle:
m-Nitranilin	ziegelroth,
Amidoazobenzol	rothviolett,
Anilin	bordeaux (gelblich),
p-Sulfanilsäure	weinroth,
m-Amidobenzolsulfosäure	weinroth,
o-Toluidinsulfosäure	amaranth,
β-Naphtylamin	braunbordeaux,
α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure	rothviolett,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346)	rothviolett,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957)	rothviolett,
β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	rothbraun,
β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure	rothbraun,
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	bordeaux,
Amidoazobenzolmonosulfosäure	rothviolett,
Amidoazobenzoldisulfosäure	blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Amidonaphtoldisulfosäure H in neutraler oder saurer Lösung combinirt wird mit der Diazoverbindung von: Anilin, p-Nitranilin, m-Nitranilin, Amidoazobenzol, p-Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidinsulfosäure, α-Naphtylamin, α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäuren (Patente Nr. 27346 und 41957), β_1-Naphtylamin-β_3- bezw. -β_4-sulfosäuren, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure.

Nr. 75099. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 72394 vom 31. März 1892.

Vom 25. Januar 1893.

Bei weiterer Ausbildung des in der Patentschrift Nr. 72394 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass brauchbare Farbstoffe erhalten werden, wenn man die Diazoverbindung des p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalins anstatt mit den in jener Patentschrift genannten Componenten verbindet mit: Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_3 \beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure) und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure (aus α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 40571).

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffcombinationen schliesst sich völlig dem im Hauptpatente beschriebenen an; es entsteht im ersten Falle ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle violettblau, Wolle im Salzbade tief violettschwarz färbt; bei Anwendung der sogenannten Chromotropsäure erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle blau färbt und auf Wolle im neutralen, salzhaltigen Bade eine violette, unter Anwendung von Chrombeizen aber eine blauschwarze Färbung erzeugt. Der mittelst der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure S dargestellte Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle schwarzblau.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 72394, darin bestehend, dass man an Stelle der dort genannten Componenten hier mit der Diazoverbindung des p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalins die folgenden verbindet: Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure), $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure (aus α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 40571).

Nr. 75258. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen der Congogruppe aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 19. März 1892.

Die schwarzen Azofarbstoffe, welche Gegenstand des vorliegenden Patentes sind, entstehen aus der Dioxynaphtoëmonosulfosäure des Patentes Nr. 67000 durch Combination mit Tetrazoverbindungen.

Die genannte Säure zeigt hierbei das bemerkenswerthe Verhalten, werthvolle violettschwarze bis blauschwarze Baumwollfarbstoffe zu

erzeugen, während die bis jetzt bekannten Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren und Carbonsäuren unter analogen Bedingungen zu rothvioletten bis blauen Farbstoffen führen.

Diese Farbstoffe besitzen ausserdem eine hervorragende Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser und eine grosse Intensität.

Einige von ihnen sind in Bezug auf Nüance den Farbstoffderivaten der γ-Amidonaphtolsulfosäure, welche unter dem Namen Diaminschwarz in den Handel kommen, ähnlich, unterscheiden sich jedoch sehr charakteristisch von den letzteren Farbstoffen durch ihr Verhalten auf der Faser.

Während die als Diaminschwarz bekannten Farbstoffe diazotirbare Amidogruppen enthalten und zur Erzeugung tiefschwarzer Nüancen einer Behandlung mit salpetriger Säure und darauf folgender Passage durch Amin- oder Phenollösung bedürfen, werden die vorliegenden Farbstoffe durch Nitrit nicht verändert.

Ihre Ausfärbungen auf der ungebeizten Baumwollfaser lassen sich dagegen durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen, wie holzessigsaurem Eisen, Kupfer- und Chromsalzen bis zum tiefen Schwarz entwickeln.

Durch die Einführung der Dioxynaphtoësulfosäure in die Fabrikation von Baumwollfarbstoffen wird somit ein technischer Effect erzielt, der mit den bis jetzt bekannten und verwendeten Farbstoffcomponenten nicht erreicht werden konnte.

Beispiel I.

4,6 kg Benzidinbase werden mit 15 kg Salzsäure und 3,5 kg Nitrit in der üblichen Weise diazotirt und die erhaltene Diazolösung in eine abgekühlte Lösung von 16 kg dioxynaphtoëmonosulfosaurem Natron und 10 kg Soda eingetragen. Die Farbstoffbildung vollzieht sich glatt und ist nach kurzer Zeit beendet. Man wärmt auf, färbt den Farbstoff mit Kochsalz, presst und trocknet.

Er bildet ein metallisch glänzendes Pulver, das sich in Wasser leicht mit violettschwarzer, in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe auflöst. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

Analoge Farbstoffe werden erzeugt, wenn man an Stelle des Benzidins in diesem Beispiel 5,3 kg Tolidin, 6 kg Aethoxybenzidin oder 6,1 kg Dianisidin verwendet.

Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle blauschwarz und können mit Metallsalzen bis zum tiefen Schwarz entwickelt werden.

Beispiel II.

5,3 kg Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in schwach alkalischer Lösung mit 7,5 kg dioxynaphtoëmonosulfosaurem Natron in Reaction gebracht. Es bildet sich alsdann ein Zwischenproduct, welches auf Zusatz einer alkalischen

Eigenschaften und Reactionen.

Farbstoff aus	Aussehen	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbungen auf ungebeizter Baumwolle ($2^1/_2$ proc.)	Nach Behandlung mit holzessigsaurem Eisen	Helle Färbungen auf ungebeizter Baumwolle
Diazotirtes Benzidin und 2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure	metallisch glänzendes dunkles Pulver	rothviolett	rein blau	violettschwarz	schwarz	röthlich grau
Diazotirtes Tolidin und 2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure	desgl.	blauviolett	desgl.	blauschwarz	dunkler blauschwarz	bläulich grau
Diazotirtes Aethoxybenzidin und 2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure	desgl.	schwarzviolett	blau	desgl.	grünlich schwarz	blaugrau
Diazotirtes Dianisidin und 2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure	desgl.	schwarzblau	grünblau	desgl.	desgl.	grünlich grau
Diazotirtes Benzidin {1 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure}	schwarzes Pulver	violettroth	rein blau	röthlich schwarz	röthlich schwarz dunkler	röthlich violett
Diazotirtes Tolidin {1 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure}	bronzeglänzendes dunkles Pulver	violettroth	blau	röthlich schwarz	dunkler röthlich schwarz	bläulich violett
Diazotirtes Aethoxybenzidin {1 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure}	desgl.	violett	blau	blauschwarz	dunkler blauschwarz	röthlich violett
Diazotirtes Dianisidin {1 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure}	desgl.	röthlich blau	grünblau	blauschwarz	desgl.	graublau

Lösung von 8 kg dioxynaphtoësulfosaurem Natron in den neuen schwarzen Farbstoff übergeht.

Auf analoge Weise entstehen die Zwischenproducte aus Benzidin, Aethoxybenzidin und Dianisidin. Auch diese combiniren sich mit einem zweiten Molecül der Dioxynaphtoëmonosulfosäure zu Farbstoffen, welche mit den nach Beispiel I. erhaltenen identisch sind.

Beispiel III.

Vereinigt man die Zwischenproducte mit 6,2 kg $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther), so entstehen neue Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in etwas rötheren bezw. blaueren Tönen schwarz färben, als die Farbstoffe, welche nach Beispiel I. und II. erhalten werden.

Auch die Färbungen dieser Farbstoffe entwickeln sich bei Behandlung mit Metallsalzen zu einem tieferen Schwarz.

Die Eigenschaften und Reactionen der neuen Farbstoffe sind in der Tabelle auf S. 831 zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzer, einfacher und gemischter Disazofarbstoffe der Congogruppe, gekennzeichnet durch die Anwendung der Dioxynaphtoësulfosäure des Patentes Nr. 67000 zur Combination mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins, Aethoxybenzidins und Dianisidins, darin bestehend, dass man gemäss dem durch die Patente Nr. 35341 und Nr. 38802 geschützten Verfahren

a) je 2 Mol. der genannten Säure mit je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen combinirt,
b) je 1 Mol. der Säure mit je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen zu Zwischenproducten vereinigt und diese mit einem zweiten Molecül der Dioxynaphtoësulfosäure oder mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure (Nevile u. Winther) combinirt.

Nr. 75292. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 3. November 1892.

Durch neuere Untersuchungen (s. P. Jacobson und Fischer, Ber. 25, 292; O. N. Witt und Schmidt, ebenda S. 1013; Taeuber, ebenda S. 1019) hat sich gezeigt, dass manche Hydrazoverbindungen, welche eine oder zwei Parastellungen in Bezug zur Hydrazogruppe besetzt enthalten, eine Umlagerung zu Derivaten des o-Amidodiphenylamins erleiden können; die Bildung dieser Umlagerungsproducte der Hydrazoverbindung erfolgt in der Regel auch aus den entsprechenden Azoverbindungen, wenn man letztere in saurer Lösung reducirt.

Unter den Hydrazoverbindungen, welche nur eine Parastellung zur Hydrazogruppe substituirt enthalten, giebt es nun aber andererseits eine grössere Zahl, welche als Hauptproduct der Umlagerung Derivate des p-Amidodiphenylamins liefern: auch in diesen Fällen gelangt man durch Reduction der entsprechenden Azoverbindungen in saurer Lösung zu denselben Producten, wie durch Umlagerung der Hydrazoverbindungen.

In dieser Richtung verläuft die Reaction beim o-Toluol-azo-phenetol.

Unterwirft man das o-Toluolazophenetol der Einwirkung saurer reducirender Agentien, wie Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, so erhält man als Hauptproduct der Reaction p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin. Dass ein p-Amidodiphenylderivat vorliegt, ergiebt sich aus Folgendem:

1. Die Base giebt, mit Eisessig gekocht, ein Monoacetylderivat;

2. bei Behandlung mit überschüssigem Benzaldehyd tritt nur ein Benzylidenrest in das Molecül der Base ein;

3. der Stickstoff der Base ist nur zur Hälfte diazotirbar;

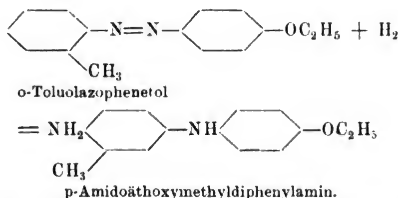
4. die Base giebt, mit Acetylchlorid behandelt, ein Diacetylderivat;

5. nachdem die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Reaction gegen Chlor ausgewechselt ist, erhält man eine Base (Aethoxymethylchlordiphenylamin), die sich als secundäres Amin durch die Nitrosaminbildung zu erkennen giebt;

6. durch Oxydation der Base mit Chromsäuregemisch entsteht Toluchinon.

Aus Punkt 1. bis 3. geht hervor, dass die Base eine Amidogruppe enthält, aus 4. und 5., dass ausserdem eine Imidgruppe vorhanden ist, endlich aus 6., dass Amidgruppe und Imidgruppe in Parastellung sich befinden.

Das p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin entsteht nach folgender Gleichung:



Dasselbe hat sich als sehr geeignet zur Darstellung von Azofarbstoffen erwiesen.

Beispiel: In eine gelinde erwärmte Lösung von 40 kg Zinnchlorür in 100 Liter rauchender Salzsäure (1.19) werden 10 kg o-Toluolazophenetol portionenweise eingetragen; die Reduction geht leicht von

Statten, aus der Reductionslösung scheidet sich ein Zinndoppelsalz nur in geringer Menge ab. Man übersättigt daher entweder mit Alkali und äthert die Basen aus. Aus dem Basengemisch, das neben jener Umlagerungsbase noch Toluidin und Phenetidin enthält, wird die Amidodiphenylaminbase in Form ihres sehr schwer löslichen Chlorhydrats isolirt. Oder man stumpft die freie Säure der Reductionslösung nur theilweise mit Alkali ab; es scheidet sich dann direct das schwer lösliche Chlorhydrat der Base sehr reichlich in einem gewissen Moment, bevor noch Zinnoxyd ausfällt, ab.

Die freie Base krystallisirt gut aus Ligroin und schmilzt bei 82⁰. Charakteristisch ist ausser dem schon erwähnten Umstand, dass ihr Chlorhydrat in Wasser sehr schwer löslich ist, das Verhalten gegen salpetrige Säure. Fügt man zu der verdünnten salzsauren Lösung einen Tropfen Natriumnitritlösung, so erfolgt intensiv blauviolette Färbung; bei Zusatz von mehr Nitrit verschwindet diese Färbung und man erhält eine klare goldgelbe Diazolösung, die mit Phenolen zu Farbstoffen combinirt werden kann.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin, darin bestehend, dass man o-Toluolazophenetol mit sauren reducirenden Mitteln, wie Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, behandelt.

Nr. 75293. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 29. Mai 1892.

Wie in dem (erloschenen) Patente Nr. 22714 beschrieben, entstehen braune Farbstoffe, wenn man Diazoverbindungen mit den als „Chrysoidine“ bezeichneten, bei der Einwirkung von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. eines aromatischen m-Diamins erhaltenen Producten kuppelt.

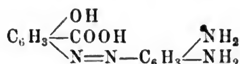
Nach dem Verfahren des genannten Patentes gelangt man einerseits durch Kuppeln der Diazoverbindungen des Anilins, Toluidins, Xylidins, Cumidins, Amidoazobenzols, Amidophenolmethyläthers bezw. Amidophenoläthyläthers mit Chrysoidinen zu spritlöslichen Producten, welche erst durch nachheriges Behandeln mit sulfirenden Mitteln wasserlöslich werden, andererseits entstehen direct wasserlösliche Producte, wenn man die oben genannten Diazoverbindungen auf Chrysoidinsulfosäuren bezw. Chrysoidincarbonsäuren, oder wenn man die Diazoderivate von sulfirten bezw. carboxylirten Aminen auf Chrysoidine, Chrysoidinsulfosäuren bezw. Chrysoidincarbonsäuren einwirken lässt.

Die so erhaltenen Farbstoffe vermögen zwar Wolle in sauren Bädern anzufärben, haben aber keinerlei technische Bedeutung erlangt.

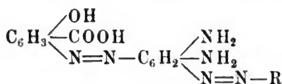
Zu technisch wichtigen Producten gelangt man erst, wenn man die Diazoderivate aromatischer Amidooxycarboxylverbindungen mit Metadiaminen bezw. substituirten Metadiaminen kuppelt und auf 1 Mol. der so erhaltenen chrysoidinähnlichen Producte 1 Mol. einer Diazoverbindung aus Aminen, substituirten Aminen oder Amidoazoverbindungen bezw. 1 Mol. der aus gleichen Molecülen Tetrazosalzen und Aminen bezw. Phenolen erhältlichen Zwischenproducte oder $^1/_2$ Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken lässt.

Der auf diese Weise erzielte technische Effect scheint hauptsächlich durch die gleichzeitige Anwesenheit von Hydroxyl- und Carboxylgruppen in den zur Verwendung gelangenden Componenten (Amidooxycarboxylproducten) bedingt zu sein. Von letzteren liefert nach den bisherigen Untersuchungen die Amidosalicylsäure besonders werthvolle Resultate, wenn man deren Diazoverbindung mit m-Phenylendiamin kuppelt und auf das so erhaltene Salicylsäureazo-m-phenylendiamin die oben näher bezeichneten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht im Allgemeinen darin, dass man 1 Mol. der Diazoverbindung der letztgenannten Amidooxycarbonsäure auf 1 Mol. m-Phenylendiamin einwirken lässt und das so erhaltene Amidoazoproduct von der Formel:



mit 1 Mol. der Diazoverbindung eines Amins bezw. substituirten Amins der Benzol- und Naphtalinreihe bezw. einer Sulfo- oder Carbonsäure dieser Componenten oder mit 1 Mol. einer Diazoverbindung aus Amidoazoproducten bezw. mit 1 Mol. der aus gleichen Molecülen Tetrazosalzen und Aminen bezw. Phenolen erhältlichen Zwischenproducte oder mit $^1/_2$ Mol. einer Tetrazoverbindung in Reaction bringt. Falls an letzter Stelle z. B. einfache Diazoverbindungen benutzt werden, so resultiren Farbstoffe, welche dem allgemeinen Typus:



entsprechen.

Man gelangt so, besonders wenn an letzter Stelle Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen enthaltende Diazoverbindungen verwendet werden, zu Farbstoffen, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, sowohl gewöhnliche, als auch gebeizte Wolle in braunen bis braunschwarzen, walk- und lichtechten Tönen anzufärben und sich dadurch in charakteristischer Weise von den Farbstoffen des Patentes Nr. 22714 unterscheiden.

Beispiele:

I. Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure, m-Phenylendiamin + Toluidin.

Die aus 19 kg p-Amidosalicylsäurechlorhydrat mittelst 7 kg Natriumnitrit erhaltene Diazoverbindung wird zu einer wässerigen Auflösung von 10,6 kg m-Phenylendiamin hinzugesetzt. Die Bildung des Salicylsäure-azo-m-phenylendiamins, welche augenblicklich beginnt, wird durch Zusatz von essigsaurem Natron und gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Abpressen wird die so erhaltene Amidoazoverbindung in Wasser unter Zusatz von ca. 25 kg calcinirter Soda aufgelöst. Man fügt dann die 7 kg Nitrit entsprechende Diazoverbindung aus Toluidin hinzu, wobei die ursprünglich orangegelbe Färbung sofort in eine braungelbe umschlägt. Das Reactionsgemisch wird aufgekocht und nach dem Erkalten der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt.

Derselbe liefert auf Wolle rothbraune Töne.

II. Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure, m-Phenylendiamin + p-Amidophenol.

Die aus 19 kg p-Amidosalicylsäurechlorhydrat nach Beispiel I. dargestellte Amidoazoverbindung wird nach dem Abpressen in Wasser unter Zusatz von ca. 25 kg calcinirter Soda gelöst. Zu der so erhaltenen Lösung fügt man die Diazoverbindung aus p-Amidophenol (entsprechend 7 kg Nitritgehalt), kocht das Reactionsgemisch auf und isolirt nach dem Erkalten den fertigen Farbstoff in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Auf Wolle erzeugt er braune Nüancen.

III. Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure, m-Phenylendiamin + α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure.

Die auf bekannte Weise hergestellte, 10 kg Nitrit entsprechende Diazoverbindung der Amidosalicylsäure wird in eine wässerige Lösung von m-Phenylendiamin eingetragen, welche obigem Nitritgehalt von 10 kg entspricht. Nach längerem Stehenlassen, eventuell unter Zusatz von essigsaurem Natron und nach dem Erwärmen, hat sich das Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin als braune, körnige Masse abgeschieden, welche in Wasser unter Zusatz von 32 kg Soda gelöst wird. Zu dieser alkalischen, gelb gefärbten Lösung lässt man langsam die mit wenig Wasser aufgeschlämmte Diazoverbindung der α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure von 10 kg Nitritgehalt hinzufliessen. Die Bildung des fertigen Farbstoffes findet sofort statt und wird durch Erwärmen beendet. Der ausgesalzene und getrocknete Farbstoff stellt ein schwarzes Pulver

dar, welches in heissem Wasser leicht mit brauner Farbe löslich ist. Auf Wolle erzeugt der Farbstoff ein lebhaftes Rothbraun.

IV. Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure, m-Phenylendiamin + Amidonaphtalinazobenzolsulfosäure.

24,7 kg p-Sulfanilsäure werden in bekannter Weise mit 10 kg Nitrit diazotirt und mit 20,4 kg α-Naphtylamin gekuppelt. Die entstandene Amidoazoverbindung wird mit 10 kg Nitrit weiter diazotirt und darauf zu einer schwach alkalisch gehaltenen, gleichfalls 10 kg Nitrit entsprechenden Lösung des Farbstoffes Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin, dessen Darstellung in Beispiel I. erläutert wurde, hinzugegeben. Die ursprünglich gelb gefärbte Lösung geht sofort in ein tiefes Braunschwarz über. Die Reaction wird durch Aufkochen beendet. Der ausgesalzene Farbstoff stellt in trockenem Zustande ein schwarzes Pulver dar, das in heissem Wasser leicht löslich ist und Wolle in neutralem Bade walkecht braunschwarz färbt.

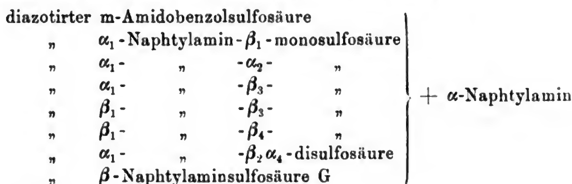
V. Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure, m-Phenylendiamin und dem Zwischenproduct aus gleichen Molecülen Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure.

26,3 kg Benzidin werden mit verdünnter Salzsäure und 10 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt. Dieselbe wird in essigsaurer Lösung mit $^1/_2$ Mol. (= 16 kg) α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure zu dem sogenannten Zwischenproducte vereinigt und dieses zu einer alkalischen, 5 kg Nitrit entsprechenden Lösung des Farbstoffes Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin gegeben. Durch Aufkochen wird die Reaction zu Ende geführt. Der fertige Farbstoff färbt Wolle (und Baumwolle) rothbraun.

In analoger Weise, wie in den vorstehenden Beispielen I. bis V. beschrieben, erhält man die übrigen Farbstoffe. So kann man die in den Beispielen I., II. und III. benutzten Amidoverbindungen: Toluidin, p-Amidophenol bezw. α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure ersetzen z. B. durch die äquivalenten Gewichtsmengen von Anilin, m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidinmonosulfosäure, p-Amidophenolsulfosäure, o-Amidobenzoësäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure F, Amidonaphtoldisulfosäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H : OH = \alpha_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4$) bezw. von Primulin (worunter die Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbasis zu verstehen sind). Nach den Beispielen I. bis III. gelangt man auf diese Weise zu Farbstoffen, welche als Gruppe I. bezeichnet werden. Diese lösen sich

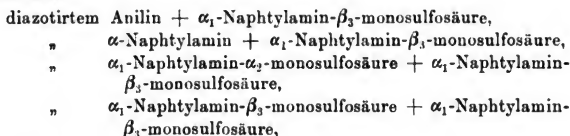
in Wasser und Alkohol mit gelbrother bis braunrother Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig grauschwarzer Farbe. Auf Zusatz von Wasser zu den Lösungen in Schwefelsäure tritt Fällung ein. Mineralsäuren scheiden aus den wässerigen Lösungen die freien Farbstoffsäuren aus. Beim Vermischen der wässerigen Lösungen mit Metallsalzen werden unlösliche bezw. schwer lösliche Lacke ausgefällt. Durch Reductionsmittel lassen sie sich leicht reduciren.

Verwendet man in Beispiel IV. an Stelle der Amidoazoverbindung aus diazotirter Sulfanilsäure + α-Naphtylamin die entsprechenden Gewichtsmengen anderer Amidoazoproducte, z. B. Amidoazobenzolsulfosäure bezw. der Amidoazoproducte, welche entstehen aus:



diazotirter m-Amidobenzolsulfosäure	+ α-Naphtylamin
„ α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure	
„ α_1- „ -α_2- „	
„ α_1- „ -β_3- „	
„ β_1- „ -β_3- „	
„ β_1- „ -β_4- „	
„ α_1- „ -$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure	
„ β-Naphtylaminsulfosäure G	

oder aus



diazotirtem Anilin + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure,
„ α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure,
„ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure,
„ α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure,

so resultiren die Farbstoffe der Gruppe II. Dieselben lösen sich in Wasser und Alkohol mit dunkelbrauner bis braunschwarzer Farbe. Aus den wässerigen Lösungen werden die Farbstoffsäuren auf Zusatz von Mineralsäuren ausgefällt. Von concentrirter Schwefelsäure werden dieselben mit grauschwarzer Farbe gelöst. Beim Vermischen der wässerigen Lösungen mit Metallsalzen scheiden sich unlösliche bezw. schwer lösliche Metalllacke aus. Mittelst reducirender Agentien lassen sich diese Farbstoffe gleichfalls leicht reduciren.

Gemäss dem im Beispiel V. beschriebenen Verfahren gelangt man zu anderen Farbstoffen der Gruppe III., wenn man an Stelle des dort benutzten Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure analoge Zwischenproducte, z. B. aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure oder aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz und 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure verwendet.

In analoger Weise, wie im Beispiel V. beschrieben, erhält man die Farbstoffe der Gruppe IV. durch Einwirkung von $^1/_2$ Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. der obigen chrysoidinähnlichen, aus Di-

aminen und diazotirten Amidooxycarbonsäuren erhaltenen Producte. Technisch werthvoll hat sich besonders derjenige Farbstoff erwiesen, welcher entsteht, wenn man 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus Benzidindisulfosäure mit 2 Mol. Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin kuppelt.

Die Farbstoffe der Gruppe III. und IV. zeigen in chemischer Hinsicht ein im Allgemeinen ähnliches Verhalten.

Zur weiteren Charakteristik der nach obigem Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind in den nachfolgenden Tabellen diejenigen Nüancen zusammengestellt, welche mittelst dieser Farbstoffe auf gewöhnlicher Wolle erzielt werden.

I.

Diazot. Anilin	+ Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	röthlich braun,
„ Toluidin		röthlich braun,
„ p-Amidophenol		braun,
„ m-Amidobenzolsulfosäure		röthlich braun,
„ p-Amidobenzolsulfosäure		„ „
„ o-Toluidinsulfosäure		„ „
„ p-Amidophenolsulfosäure		„ „
„ o-Amidobenzoësäure		„ „
„ α-Naphtylamin		rothbraun,
„ β-Naphtylamin		„
„ α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure		braun,
„ α_1- „ -α_2- „		rothbraun,
„ α_1- „ -α_3- „		„
„ α_1- „ -β_3- „		„
„ α_1- „ -β_4- „		„
„ β_1- „ -β_3- „		„
„ β_1- „ -β_4- „		rothstichig braun,
„ β-Naphtylamindisulfosäure F		braun,
„ Amidonaphtoldisulfosäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H : OH = \alpha_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4$)		graubraun,
„ Primulin		braun.

II.

Diazoverbindungen der nachstehenden Amidoazoproducte:

Diazot. Amidoazobenzolsulfosäure + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	röthlich braun,
Diazot. m-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	braunschwarz,
Diazot. p-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	braunschwarz,
Diazot. α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	braun,

Diazot. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin .	braun,
Diazot. α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin .	braunschwarz,
Diazot. β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin .	braunschwarz,
Diazot. β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin .	graustichig braun,
Diazot. α-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin .	graustichig rothbraun,
Diazot. β-Naptylamindisulfosäure G + α-Naphtylamin + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	braunschwarz,
Diazot. Anilin + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	braun bis braunschwarz,
Diazot. α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	dunkelbraun bis braunschwarz,
Diazot. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	graubraun bis schwarzbraun,
Diazot. α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	graubraun bis schwarzbraun.

III.

Zwischenproduct aus gleichen Molecülen:

Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	+ Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin	rothbraun,
Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure		grauviolett bis braunschwarz,
Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtol-α_3-monosulfosäure		röthlich braun.

IV.

1 Mol. Tetrazodiphenyldisulfosäure + 2 Mol. Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin . . . . braun.

Auf chromgebeizter Wolle erhält man im Allgemeinen ähnliche Töne; die mittelst der genannten Farbstoffe auf gewöhnlicher oder gebeizter Wolle erhaltenen Nüancen sind durch ihre Intensität und Klarheit, sowie durch ihre Echtheit gegen Licht und Walke besonders ausgezeichnet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung brauner bis braunschwarzer, gewöhnliche und gebeizte Wolle echt anfärbender Azofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man Diazo- oder Tetrazoverbindungen auf dasjenige Amidoazoproduct einwirken lässt, welches

beim Kuppeln von diazotirter p-Amidosalicylsäure mit m-Phenylendiamin erhalten wird.

2. Die besonderen Ausführungsformen des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. Salicylsäure-azo-m-phenylendiamin (aus diazotirter p-Amidosalicylsäure und m-Phenylendiamin) mit den nachstehenden Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen combinirt:
   a) mit 1 Mol. der Diazoverbindungen von m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidinsulfosäure, o-Amidobenzoësäure, α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure F bezw. Primulin;
   b) mit 1 Mol. Amidoazobenzolsulfosäure bezw. 1 Mol. der Amidoazoproducte aus:

Diazot.	m-Amidobenzolsulfosäure	+ α-Naphtylamin;
„	p-Amidobenzolsulfosäure	
„	α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure	
„	α_1- „ -α_2- „	
„	α_1- „ -β_4- „	
„	β_1- „ -β_3- „	
„	β_1- „ -β_4- „	
„	α_1- „ -$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε)	
„	β-Naphtylamindisulfosäure G	
„	Anilin	+ α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure;
„	α-Naphtylamin	
„	α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	
„	α_1- „ -β_3- „	

   c) mit 1 Mol. der Zwischenproducte aus gleichen Molecülen Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtol-α_3-monosulfosäure;
   d) mit $^1/_2$ Mol. der Tetrazoverbindung aus Benzidinsulfosäure.

Nr. 75327. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 17. Januar 1893.

Die Amidonaphtole und ihre Sulfosäuren haben zur Darstellung von Azofarbstoffen in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gewonnen, und

zwar haben besonders zwei Amidonaphtole bezw. Sulfosäuren derselben, nämlich die $\alpha_1\,\alpha_4$- (1.8) und die $\beta_1\,\alpha_1$- (2.8 oder 1.7) Verbindungen sich als zur Darstellung werthvoller Farbstoffe geeignet erwiesen.

Das $\beta_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol:



führt in Form seiner β_3-Sulfosäure (Patent Nr. 53076) bei Combination mit Benzidin etc. zu tiefschwarzen Farbstoffen, dem „Diaminschwarz" (Patent Nr. 55648).

Andererseits liefern die beiden sich von dem $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol:

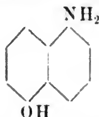


des Patentes Nr. 55404 ableitenden zwei verschiedenen Sulfosäuren beide mit Diphenylbasen mehr oder weniger blaue substantive Farbstoffe. Dieselben besitzen an sich einen stumpfen Ton, während ihre Benzoylderivate von leuchtend blauer Nüance sind (vergl. die Angaben in den Patentschriften Nr. 54662 und Nr. 63074, auch Nr. 62289).

Auf diese Benzoylderivate wurde damals wegen ihres schönen Farbentons besonderer Werth gelegt, indess besitzen auch die nicht benzoylirten Farbstoffe werthvolle Eigenschaften, und ein bemerkenswerther, neuer technischer Effect derselben besteht insbesondere darin, dass in ihnen zum ersten Mal schon ohne Anwendung von Dianisidin, also mittelst Benzidins und Tolidins, blaue substantive Farbstoffe erzielt worden sind.

Auch andere Sulfosäuren des $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtols sind nach den neueren Untersuchungen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbar.

Es hat sich nun gezeigt, dass zu diesen Verbindungen wider Erwarten als weitere eine Sulfosäure des $\alpha_1\,\alpha_3$-Amidonaphtols:



hinzutritt, welche nach den Angaben der Patentschrift Nr. 73276 aus der α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\,\beta_4$-disulfosäure dargestellt werden kann. Dieselbe vermag sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, welche bereits ohne vorhergehende Benzoylirung technische Bedeutung besitzen. Sie liefert speciell bei Combination mit den Tetrazoverbindungen des Diamidocarbazols, Diamidodiphenylen-

ketoxims, Tolidins und analoger Diphenylbasen im Verhältniss von 2 Mol. zu 1 Mol. dieser letzteren in alkalischer Lösung substantive Farbstoffe, welche sich sowohl durch ihre violetten bis grünblauen Nüancen (diejenige der Benzidincombination ist violettblau, die der Tolidincombination blau), als auch durch eine grosse Farbenintensität, vortreffliche Wasch- und Lichtechtheit und gute Säurebeständigkeit auszeichnen. Gegenüber den entsprechenden Farbstoffen aus Benzoyl-$\alpha_1 \alpha_4$-amidonaphtol-α_3-sulfosäure (Patent Nr. 54662) besitzen sie den Vorzug, auch ohne Anwendung von Alkali gut aufzufärben; zugleich unterscheiden sie sich von den nicht benzoylirten, ihnen sonst sehr ähnlichen Farbstoffen der Patente Nr. 54662 und Nr. 63074, welche durch Diazotiren und Combiniren auf der Faser zerstört werden, sowohl durch grössere Farbstärke, sowie ferner charakteristisch durch die Fähigkeit, sich auf der Faser nach Art der Primulinfarbstoffe diazotiren und combiniren zu lassen, wobei braunschwarze, violette und violettschwarze Töne erzeugt werden, deren Echtheit den höchsten Anforderungen genügt.

Diese hervorragenden Eigenschaften der aus der neuen Amidonaphtolsulfosäure dargestellten Farbstoffe liessen sich weder an der Hand der Theorie, noch nach den bisherigen Erfahrungen voraussehen. Einerseits sind in dieser Körperclasse überhaupt diesbezügliche Gesetzmässigkeiten noch nicht erkannt, und es sind sogar verschiedene Amidonaphtolsulfosäuren einer Vereinigung mit Diazoverbindungen überhaupt nicht fähig, so dass das Verhalten der vorliegenden α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure ebensowenig wie der Charakter ihrer etwaigen Farbstoffderivate sicher vorauszusehen waren. Insbesondere war die Brauchbarkeit und Säureechtheit der letzteren noch aus dem speciellen Grunde überraschend, weil das $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol selbst, sowie das analog constituirte $\alpha_1 \alpha_3$-Dioxynaphtalin und seine Sulfosäuren, mit Diazo- etc. Verbindungen vollkommen säureunechte und daher gänzlich werthlose Farbstoffe geben. Endlich liess sich auch die Diazotirbarkeit und Combinirbarkeit und die gute Qualität der so erzielten Farbentöne nicht voraussehen.

Von den aus der $\beta_1 \alpha_4$- und der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure dargestellten Disazofarbstoffen unterscheiden sich die entsprechenden des vorliegenden Patentes folgendermaassen:

	Combination mit:				
	Diamido-carbazol	Diamido-diphenylen-ketoxim	Tolidin	Benzidin	Dianisidin
$\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (Patent Nr. 55648) (Säure für „Schwarz")	—	—	blau-schwarz	schwarz	schwarz-blau

	Combination mit:				
	Diamidocarbazol	Diamidodiphenylenketoxim	Tolidin	Benzidin	Dianisidin
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3- und α_2-sulfosäure (Patent Nr. 54662 und Nr. 63074) (Säuren für „Blau")	—	—	stumpfblau	stumpfblau	stumpfblau
Benzoylderivat der $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure (Patente Nr. 54662 u. Nr. 57394)	—	blau	blau	violettblau	grünes Blau
			in ätzalkalischem Bade gefärbt		
Benzoylderivat der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure (Patent Nr. 63074)	—	—	—	blau	—
$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure (vorliegendes Patent) (Säure für „Blau")	violett	blau	blau	blauviolett	grünblau
			färben im gewöhnlichen Bade ohne Alkali.		

Die Darstellung der Farbstoffe sei an folgendem Beispiel erläutert:

Farbstoff aus 1 Mol. Diamidocarbazol und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure.

14,7 kg Diamidocarbazolsulfat in Form einer 30 procentigen Paste werden mit 100 kg Eis und 57 kg Salzsäure vom spec. Gew. 1,15 vermischt und mit einer Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt.

Die Tetrazolösung lässt man einfliessen in eine Lösung von 24 kg Amidonaphtolsulfosäure, 39 kg Natronlauge von 40° B. und 35 kg calcinirter Soda in 3000 Liter Wasser.

Nach mehrstündigem Rühren kocht man auf, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus den anderen oben angegebenen Diphenylbasen verwendet man an Stelle von 14,7 kg Diamidocarbazolsulfat die äquimolecularen Mengen jener Basen bezw. von Salzen derselben.

Die Färbeeigenschaften der Farbstoffe, welche alle in Wasser leicht löslich sind, ergeben sich aus der obigen Zusammenstellung.

Zu ihrer weiteren Charakteristik dient nebenstehende Tabelle.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

2. Die Verwendung von Diamidocarbazol (Patent Nr. 46438), Diamidodiphenylenketoxim (Patent Nr. 52596 und Nr. 57394), Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren.

	Combination der Amidonaphtolsulfosäure mit:				
	Benzidin	Tolidin	Dianisidin	Diamidodiphenylenketoxim	Diamidocarbazol
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	blau	blau	grünblau	blau	blau
Lösung beim Verdünnen mit Wasser	violettrothe Fällung	blauviolette Fällung	blauviolette Fällung	violettrothe Fällung	rothviolette Fällung
Farbe der 0,1 procentigen wässerigen Lösung	violett	blau	blau	violettblau	stumpfviolett
beim Versetzen der wässerigen Lösung mit NaOH	Fällung	Fällung	Fällung	Fällung	Lösung wird schwärzlichroth
beim Versetzen der wässerigen Lösung mit HCl	Fällung	Fällung	Fällung	Fällung	Fällung
mit Nitrit	diazotirbar	diazotirbar	diazotirbar	diazotirbar	diazotirbar

Nr. 75356. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffs aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure (S).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 57021 vom 7. Juni 1890.

Vom 11. October 1891.

In der Patentschrift Nr. 57021 und deren Zusatz sind werthvolle Farbstoffe beschrieben, welche durch Combiniren von Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure) mit den Diazoderivaten von bestimmten Aminen, substituirten Aminen bezw. Amidoazoverbindungen erhalten werden.

Zu analogen Farbstoffen gelangt man, wenn man an Stelle der dort benutzten Diazoproducte hier die Diazoverbindung der in der Patentschrift Nr. 58614 beschriebenen α-Amido-β-naphtoxylessigsäure mit der oben erwähnten Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure) kuppelt.

Die Herstellung dieses neuen Farbstoffes erfolgt nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 57021.

Beispiel: Farbstoff aus α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + α_1-α_4Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure S.

Eine mittelst 7 kg Nitrit aus 24 kg α-amido-β-naphtoxylessigsaurem Natrium erhaltene Diazolösung wird unter Kühlung in eine mit ca. 70 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 36,4 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosaurem Natrium eingetragen. Nach etwa 24 Stunden ist die Bildung des Farbstoffes beendigt. Derselbe wird durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen (bei ungefähr 50°) isolirt. Er bildet ein bronzefarbenes Pulver und liefert auf Wolle in saurem Bade blaue Nüancen.

Der Farbstoff ist durch die Klarheit seiner Nüancen, sowie durch sein Egalisirungsvermögen ausgezeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen, Wolle in saurem Bade färbenden Azofarbstoffes unter Benutzung des im Patente Nr. 57021 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Diazoproducte hier die Diazoverbindung der α-Amido-β-naphtoxylessigsäure des Patentes Nr. 58614 mit Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure) kuppelt.

Nr. 75357. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure (S).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 54116 vom 25. October 1889.

Vom 11. October 1891.

In der Patentschrift Nr. 54116 und deren Zusatz, dem Patente Nr. 64017, sind einfache Monoazofarbstoffe beschrieben, welche beim Kuppeln von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure mit den Diazoverbindungen gewisser Amidoproducte erhalten werden.

Die so entstehenden Farbstoffe liefern im Allgemeinen fuchsinrothe bezw. blaurothe Nüancen.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch die Diazoverbindung der in der Patentschrift Nr. 58614 beschriebenen α-Amido-β-naphtoxylessigsäure mit der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure unter Bildung eines werthvollen Farbstoffes sich zu vereinigen vermag, welcher indessen nicht mehr fuchsinrothe, bezw. blaurothe, sondern röthlich blaue Nüancen liefert.

Das Verfahren zur Herstellung dieses neuen Farbstoffes erfolgt in analoger Weise, wie im Hauptpatente Nr. 54116 beschrieben.

Beispiel: Farbstoff aus α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure.

Eine 7 kg Nitrit entsprechende Menge des α-amido-β-naphtoxylessigsauren Natriums wird diazotirt und die so erhaltene Diazo-

lösung unter Kühlung in eine mit ca. 50 kg essigsaurem Natron versetzte Lösung von 36,5 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natrium eingetragen. Der Farbstoff, dessen Bildung nach etwa 24 Stunden beendigt ist, lässt sich durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen (bei ungefähr 50°) leicht isoliren. Derselbe bildet ein blauschwarzes Pulver und färbt Wolle in saurem Bade rothstichig blau an.

Der Farbstoff ist durch die Klarheit seiner Nüancen, sowie durch sein Egalisirungsvermögen ausgezeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen, Wolle in saurem Bade färbenden Azofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure unter Benutzung des im Patente Nr. 54116 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Diazoverbindungen hier die Diazoverbindung der im Patente Nr. 58614 beschriebenen α-Amido-β-naphtoxylessigsäure mit $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure combinirt.

Nr. 75411. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother bis violetter Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Siebenter Zusatz zum Patente Nr. 38802 vom 19. November 1885.

Vom 10. December 1891.

In der Patentschrift Nr. 38802 sind gelbe, rothe und blaue Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren erhalten werden.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 40247, dem ersten Zusatze zum Patente Nr. 38802, gelangt man ferner zu technisch werthvollen gemischten substantiven Farbstoffen, wenn 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines Diamidodiphenoläthers mit 1 Mol. eines Phenols oder einer Phenolsulfosäure, eines Amins oder einer Aminsulfosäure combinirt und das so erhaltene Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält, weiter mit 1 Mol. irgend eines Amins, Phenols bezw. einer Sulfo- oder Carbonsäure der letzteren gekuppelt wird.

Es hat sich nun gezeigt, dass man zu besonders werthvollen Farbstoffen der letztgenannten Art gelangt, wenn man die Tetrazoverbindungen eines Diamidodiphenoläthers mit 1 Mol. der α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure (Cleve'sche β-Säure) bezw. der α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure (Cleve'sche δ-Säure) combinirt und das erhaltene Zwischenproduct mit 1 Mol. einer der folgenden Componenten vereinigt:

α-Naphtolmonosulfosäure (Schöllkopf),
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf),
β-Naphtolmonosulfosäure F,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin,
$\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure,
β-Naphtylaminmonosulfosäure F,
β-Naphtylamindisulfosäure G,
$\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol,
$\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol,
$\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtoläther,
Amidonaphtolmonosulfosäure R,
Amidonaphtolmonosulfosäure G,
β-Naphtoldisulfosäure R,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Schöllkopf),
α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure (Schöllkopf),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
β-Naphtylamindisulfosäure F.

Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man die Tetrazoverbindung eines Diamidodiphenoläthers zuerst auf 1 Mol. der soeben genannten Componenten einwirken lässt und die so entstehenden Zwischenproducte mit 1 Mol. einer der oben angeführten Cleve'schen Säuren combinirt.

Die so erhaltenen Farbstoffe lassen sich direct auf ungebeizte Baumwolle färben und erzeugen rothviolette, violettrothe bis blauviolette und braune Nüancen. Sie besitzen in gleicher Weise wie alle übrigen 1 Mol. Cleve'sche Säure enthaltenden gemischten Farbstoffe, welche man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 40247 erhalten kann und wie die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 2 Mol. Cleve'scher Säure nach dem Verfahren des Hauptpatentes darstellbaren einfachen Farbstoffe den Vorzug, dass sie sich nach dem Fixiren auf der Baumwollfaser weiter diazotiren und mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen, wodurch Färbungen erhalten werden, welche völlig waschecht sind, nicht ins Weisse bluten und sich durch besondere Echtheit und Schönheit auszeichnen. Das Verfahren zur Darstellung dieser gemischten Farbstoffe ist dem in der Patentschrift Nr. 40247 beschriebenen vollständig analog.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. Dianisidin + 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure (Cleve'sche β-Säure) + 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Die 14 kg Nitrit entsprechende Lösung von Tetrazodiphenoldimethyläther wird unter Umrühren in eine wässerige Auflösung von 24,5 kg $\alpha_1 \beta_3$-naphtylaminsulfosaurem Natrium und 50 kg essigsaurem Natron einfliessen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich das entstandene Zwischenproduct vollständig aus; dasselbe wird abfiltrirt und

in eine schwach essigsaure Lösung von 26,2 kg $\alpha_1 \alpha_2$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen.

Nach ca. 24 Stunden ist die Bildung des gemischten Farbstoffes beendigt. Man wärmt an, macht alkalisch und isolirt den Farbstoff in bekannter Weise. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade in violettblauen Tönen an.

Zu den übrigen oben genannten Combinationen gelangt man, wenn man statt des im vorstehenden Beispiel verwendeten Tetrazodiphenoldimethyläthers den entsprechenden Diäthyläther verwendet oder die α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure durch die α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure (Cleve'sche δ-Säure) bezw. die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch eine andere der oben aufgeführten Componenten ersetzt.

Wie schon oben erwähnt, kann man die Kuppelung auch in umgekehrter Reihenfolge vornehmen; desgleichen kann man an Stelle der β- oder δ-Säure auch deren Gemisch benutzen, wie es aus Naphtalin-β-monosulfosäure durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren gewonnen wird.

Die mittelst der beiden genannten Cleve'schen Säuren bezw. mit einem Gemenge derselben dargestellten isomeren Farbstoffe zeigen unter sich nur geringe Nuancenunterschiede; das Gleiche gilt für den Ersatz des Methyläthers des Diamidodiphenols durch den Aethyläther.

In der folgenden Tabelle, in welcher die Nuancen der gemischten Farbstoffe des vorliegenden Patentes zusammengestellt sind, ist es deshalb unberücksichtigt geblieben, ob die β- oder die δ-Säure und ob Diamidodiphenolmethyl- oder -äthyläther zur Verwendung gelangt.

Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther + 1 Mol. Cleve'sche β- oder δ-Säure + 1 Mol.:

1.	α-Naphtolmonosulfosäure (Schöllkopf)	rothviolett,
2.	α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf)	violett,
3.	β-Naphtolmonosulfosäure F	rothviolett,
4.	$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin	blauviolett,
5.	$\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin	violett,
6.	$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	violettblau,
7.	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	violett,
8.	$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure	violett,
9.	β-Naphtylaminmonosulfosäure F	blauroth,
10.	β-Naphtylamindisulfosäure G	blauroth,
11.	$\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol	braunroth,
12.	$\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol	violett,
13	$\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtoläther	violett,
14.	Amidonaphtolmonosulfosäure R	blauviolett,
15.	Amidonaphtolmonosulfosäure G	rothviolett,
16.	β-Naphtoldisulfosäure R	blauviolett,
17.	Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	violett,

Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther + 1 Mol.
Cleve'sche β- oder δ-Säure + 1 Mol.:

18. α-Naphtylaminmonosulfosäure (Schöllkopf) . . . violett,
19. α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure (Schöllkopf) . blauroth,
20. β-Naphtylamindisulfosäure R . . . . violettroth,
21. β-Naphtylamindisulfosäure F . . . . violettroth.

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des durch Patent Nr. 40247, Zusatz zum Patent Nr. 38802, geschützten Verfahrens unter Anwendung von 1 Mol. Cleve'scher α-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\alpha_1\beta_3$ und $\alpha_1\beta_4$) und 1 Mol. einer der folgenden Componenten:

α-Naphtolmonosulfosäure (Schöllkopf),
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf),
β-Naphtolmonosulfosäure F,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin,
$\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,
β-Naphtylaminmonosulfosäure F,
β-Naphtylamindisulfosäure G,
$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol,
$\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol,
$\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther,
Amidonaphtolmonosulfosäure R,
Amidonaphtolmonosulfosäure G,
β-Naphtoldisulfosäure R,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Schöllkopf),
α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure (Schöllkopf),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
β-Naphtylamindisulfosäure F.

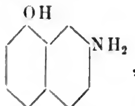
Nr. 75469. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 10. Januar 1893.

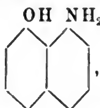
Die Amidonaphtole und ihre Sulfosäuren haben für die Darstellung von Azofarbstoffen in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gewonnen, und zwar haben besonders zwei Amidonaphtole bezw. Sulfosäuren derselben, nämlich die $\alpha_1\alpha_4$- (1.8) und die $\beta_1\alpha_4$-(2.8 oder 1.7) Verbindungen sich als zur Darstellung werthvoller Farbstoffe geeignet erwiesen.

Das $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol,



führt in Form seiner β_3-Sulfosäure (Patent Nr. 53076) bei Combination mit Benzidin etc. zu tiefschwarzen Farbstoffen, dem „Diaminschwarz" (Patent Nr. 55648).

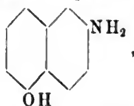
Andererseits leiten sich von dem $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol,



des Patentes Nr. 55404 zwei verschiedene Sulfosäuren ab, welche beide mit Diphenylbasen mehr oder weniger blaue substantive Farbstoffe liefern. Dieselben besitzen an sich einen stumpfen Ton, während ihre Benzoylderivate von leuchtend blauer Nuance sind (s. die Patente Nr. 54662 und Nr. 63064, auch das Patent Nr. 62289).

Auch andere Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols sind nach neueren Patentschriften zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbar.

Es hat sich nun gezeigt, dass zu diesen Verbindungen als weitere das noch unbekannte $\beta_1 \alpha_3$-Amidonaphtol,



hinzutritt und in Form seiner β_4-Sulfosäure ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung substantiver Farbstoffe bildet, welche sich in ihren Eigenschaften von den nach Obigem dargestellten wesentlich und zum Theil sehr vortheilhaft unterscheiden. Die genannte β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure lässt sich, ohne dass eine Benzoylirung erforderlich wäre, in alkalischer Lösung zu je 2 Mol. mit je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen des Diamidocarbazols, Diamidodiphenylenketoxims, Tolidins und analoger Diphenylbasen zu Farbstoffen von schön violettrothen bis blauen Nuancen vereinigen, welche sowohl durch diese Nuancen selbst, als auch durch eine ungewöhnliche Farbenintensität und vortreffliche Wasch- und Lichtechtheit von hervorragendem Werthe sind und überdies vollkommene Säurebeständigkeit zeigen.

Auch die mit Hülfe von Acet-p-phenylendiamins darstellbaren Azofarbstoffe des Typus



$$C_6H_4 < \begin{matrix} N{=}N{-}R \\ NH_2 \end{matrix}$$

lassen sich mit der genannten Amidonaphtolmonosulfosäure zu werthvollen substantiven Farbstoffen vereinigen, von welchen zunächst derjenige beschrieben werden möge, welcher sich von dem aus Acet-p-phenylendiamin und α_1-Naphtol-α_2-sulfosäuren hergestellten Azofarbstoff ableitet.

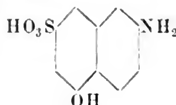
Die angeführten hervorragenden Eigenschaften der aus der neuen Amidonaphtolsulfosäure entstehenden Farbstoffe konnten von der Theorie nicht vorausgesehen werden, da es in dieser Körperclasse Gesetzmässig-

keiten noch nicht giebt und da manche Amidonaphtolsulfosäuren einer Vereinigung mit Diazoverbindungen überhaupt nicht fähig sind.

Von den aus $\beta_1 \alpha_4$- und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure bereits dargestellten Disazofarbstoffen unterscheiden sich die entsprechenden des vorliegenden Patentes folgendermaassen:

	Combination mit:					
	Diamidocarbazol	Diamidodiphenylenketoxim	Tolidin	Benzidin	Dianisidin	p-Phenylendiamin + α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure
$\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (Patent Nr. 55648)	—	—	blauschwarz	schwarz	schwarzblau	—
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3- und α_2-sulfosäure (s. Patente Nr. 54662 und Nr. 63074)	—	—	stumpfblau	stumpfblau	stumpfblau	—
Benzoylderivate der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure (Patente Nr. 54662 u. Nr. 57394)	—	blau	blau (in ätzalkalischem Bade gefärbt)	violettblau (in ätzalkalischem Bade gefärbt)	grünes Blau (in ätzalkalischem Bade gefärbt)	—
Benzoylderiat der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure (Patent Nr. 63074)	—	—	—	blau	—	—
$\beta_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure (vorliegendes Patent)	violettbraun	violett	rothviolett	violettroth	blau	blau

Die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure wird in der Art dargestellt, dass man bei Temperaturen von etwa 160 bis 180° C. diejenige Naphtylamindisulfosäure mit Alkalien verschmilzt, welche durch Weitersulfoniren der β_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure entsteht und von Armstrong und Wynne (Proc. Chem. Soc. 1890, S. 128) beschrieben und als $\beta_1 : \alpha_3 : \beta_4$ (2 : 5 : 7) Säure erkannt worden ist. Durch die Einwirkung des Alkalis wird in derselben sehr wahrscheinlich die in α_3-Stellung befindliche Sulfogruppe gegen Hydroxyl ersetzt, wonach der dargestellten Amidonaphtolsulfosäure die Constitutionsformel



zuzuschreiben ist.

Die Darstellung der Farbstoffe wird an folgenden Beispielen erläutert:

I. Farbstoff aus 1 Mol. Diamidocarbazol und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure.

19,7 kg Diamidocarbazol werden in Form des schwefelsauren Salzes nach der Vorschrift des Patentes Nr. 46438 in die Tetrazoverbindung übergeführt; die erhaltene Lösung lässt man in eine bis zum Schluss alkalische Lösung von 48 kg Amidonaphtolsulfosäure unter Rühren einfliessen. Nach kurzer Zeit ist die Combination beendigt; man kocht auf, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus den anderen oben angegebenen Diphenylbasen verwendet man an Stelle von 19,7 kg Diamidocarbazol die äquimolecularen Mengen jener Basen.

Die Färbeeigenschaften der Farbstoffe, welche alle in Wasser leicht löslich sind, ergeben sich aus der obigen Zusammenstellung.

II. Farbstoff aus 1 Mol. p-Amidobenzolazo-α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure.

Der nach Maassgabe des Beispiels I. in der Patentschrift Nr. 42814 aus 15 kg Acetyl-p-phenylendiamin und 25 kg α_1-naphtol-α_2-monosulfosaurem Natron und darauf folgendes Verseifen dargestellte Amidoazokörper (p-Amidobenzol-azo-α-naphtolsulfosäure) wird, wie ebendaselbst beschrieben, mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt und zu einer kalten Lösung von 24 kg Amidonaphtolsulfosäure und 100 kg calcinirter Soda in 1000 Liter Wasser hinzugefügt. Man kocht nach einigem Stehen auf, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man entweder
   a) 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, oder
   b) 1 Mol. der Diazoverbindung eines Amidobenzol-azofarbstoffs von der Formel $NH_2—C_6H_4—N{=}N—X$ auf 1 Mol. der genannten Amidonaphtolsulfosäure

   in alkalischer Lösung einwirken lässt.
2. Die Verwendung von
   a) Diamidocarbazol, Diamidodiphenylenketoxim, Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1 a),

   sowie diejenige von

   b) Amidobenzol-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure in dem durch Anspruch 1 b) geschützten Verfahren.

Nr. 75551. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von grünblauen bis grünen Disazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 29. Juli 1890.

Durch Combination der Diazoverbindungen von Amidoalkyloxynaphtalinazofarbstoffen mit bestimmten Dioxynaphtalinsulfosäuren erhält man grüne Azofarbstoffe, welche sich durch grosse Klarheit auszeichnen und die grünen Rosanilinfarbstoffe durch ihre Lichtechtheit weit übertreffen.

Von den Dioxynaphtalinsulfosäuren eignen sich die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren S ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure), welche aus der im Patente Nr. 40571 beschriebenen Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, sowie die Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure), welche aus der beim Weitersulfiren der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

Beispiel I.

Farbstoff aus m-Xylidinmonosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Eine Lösung der Diazoverbindung von m-Xylidinmonosulfosäure (entsprechend 7 kg Nitritgehalt) wird in eine salzsaure Lösung von 22,5 kg salzsaurem α_1-Amido-α_1-naphtoläther eingetragen.

Der Amidoazofarbstoff bildet sich langsam und scheidet sich krystallinisch aus; er wird zur Entfernung des überschüssigen Amidonaphtoläthers abfiltrirt und ausgewaschen. Alsdann löst man denselben in Alkalilauge, setzt eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit hinzu und säuert mit Salzsäure an. Nach mehrstündigem Stehen hat sich die gebildete Diazoverbindung in braunen Nadeln abgeschieden, welche abfiltrirt und in eine mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von 30 kg des Natronsalzes der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S eingetragen werden. Der Farbstoff, welcher nach 12 stündigem Stehen fertig gebildet ist, wird durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt.

Derselbe färbt Wolle sehr schön bläulich grün an.

Beispiel II.

Farbstoff aus β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther + Dioxynaphtalindisulfosäure S.

25 kg β_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaures Natrium werden in bekannter Weise nach Zusatz von Salzsäure mit 7 kg Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelt und mit einer Lösung von 22,5 kg

salzsaurem α_1-Amido-β_1-naphtoläther versetzt. Der Azofarbstoff ist nach mehreren Stunden auskrystallisirt; er wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Alkali gelöst und mit 7 kg Natriumnitrit versetzt. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird die Diazoverbindung gebildet, welche nach mehrstündigem Stehen in gelbbraunen Nädelchen auskrystallisirt. Sie wird abfiltrirt und in eine möglichst concentrirte, mit Natriumacetat versetzte Lösung von 40 kg dioxynaphtalindisulfosaurem Natrium eingetragen. Die Bildung des Farbstoffes geht sehr langsam von Statten. Er fällt als bronceglänzender Niederschlag aus und färbt Wolle rein grün an.

Benutzt man an Stelle der m-Xylidinsulfosäure des ersten Beispiels p-Sulfanilsäure, p-Toluidinmonosulfosäure, β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G bezw. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346, oder ersetzt man die im Beispiel II. verwendete β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure durch β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G bezw. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346, so erhält man in gleicher Weise die analogen Producte.

Zur Charakteristik dieser Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle diejenigen Nuancen zusammengestellt, welche auf gewöhnlicher Wolle erzielt werden:

Diazoverbindung des Amidoazoproductes aus:	Gekuppelt mit	
	Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	Dioxynaphtalindisulfosäure S
p-Sulfanilsäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grünstichig blau	
p-Toluidinmonosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grünblau	
m-Xylidinmonosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	blaugrün	
β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	rein grün	rein grün klar
β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	stumpf grün	grün
β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grün	grün
β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grün	
β-Naphtylamindisulfosäure G + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	blaustichig grün	grün
α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346 + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	blaustichig grün	grün

In stärkeren Ausfärbungen erhält man blaustichig grün- bis tiefgrünschwarze Nuancen.

Wegen der Peristellung der Hydroxylgruppen in den als Componenten benutzten Dioxynaphtalinsulfosäuren können die vorgenannten Farbstoffe vortheilhaft auch zum Färben von gebeizter (z. B. chromirter) Wolle benutzt werden.

Man gelangt so zu gleichfalls werthvollen, im Allgemeinen noch grüneren Nuancen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blaugrünen bis grünen, ungebeizte und gebeizte Wolle färbenden secundären Disazofarbstoffen, gemäss dem durch das Patent Nr. 58306 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man

1. die Diazoverbindungen von p-Sulfanilsäure, p-Toluidinmonosulfosäure, m-Xylidinmonosulfosäure (durch Sulfiren von m-Xylidin erhalten), β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G bezw. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346 mit dem α_1-Amido-β_1-naphtoläther kuppelt, die resultirenden Amidoazokörper von Neuem diazotirt und auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure) einwirken lässt, welche aus der im Patente Nr. 40571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien entsteht, oder
2. die aus diazotirter β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G bezw. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346 durch Combination mit α_1-Amido-β_1-naphtoläther entstehenden Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit der Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure) kuppelt, welche aus der beim Weitersulfiren der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

Nr. 75571. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatisch substituirten α_1-α_4-Naphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 7. Februar 1893.

Die bisher dargestellten Farbstoffe aus Diazoverbindungen und alkylirten α- oder β-Naphtylaminderivaten zeigen bekanntlich die unangenehme Eigenschaft, durch Erwärmen mit Säuren zersetzt zu werden (vergl. Witt, Ber. 20, S. 577), weshalb sie nicht, wie andere Wollfarbstoffe, bei Gegenwart von Säuren ausgefärbt werden dürfen.

Anders verhalten sich die Azofarbstoffe aus einigen der in dem Patent Nr. 70349 und dessen Zusatz Nr. 71158 beschriebenen Phenyl- bezw. Tolylnaphtylaminsulfosäuren, welche eine derartige leichte Zersetzbarkeit durch Säuren nicht erleiden.

Besonders gilt dies von den Farbstoffen aus der Phenyl- und p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Es kann hier nur die in Peristellung zum substituirten Amidorest befindliche Sulfogruppe sein, welche die Alkylamidogruppe schützt und verursacht, dass eine Zersetzung des Farbstoffes unter Bildung von Azinderivaten nicht eintritt.

In Folge dieser Eigenschaft sind die Farbstoffe aus Diazoverbindungen und diesen alkylirten Naphtylaminsulfosäuren den entsprechenden isomeren Farbstoffen aus den Diazosulfosäuren und Alkylnaphtylaminen bedeutend überlegen.

Vor den entsprechenden Farbstoffen aus nicht alkylirten Naphtylaminsulfosäuren aber zeichnen sich die Producte durch den blaueren Ton ihrer Ausfärbungen und durch ihre grössere Farbkraft aus.

Von technischer Wichtigkeit ist besonders noch der Umstand, dass die neuen Azofarbstoffe absolut walkecht sind. Hierdurch unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise von allen bislang bekannten analogen Producten und darin vor Allem ist auch der mittelst dieser Farbstoffe gegenüber den oben genannten Farbstoffen erreichte gewerbliche Fortschritt begründet.

Zur Darstellung der neuen Farbstoffe lassen sich alle Diazoverbindungen von Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoproducten der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie von Sulfo- und Carbonsäuren dieser Componenten verwenden.

Die Darstellung der Farbstoffe geschieht allgemein in der Weise, dass man die betreffende Diazoverbindung in eine mit Natriumacetat versetzte Auflösung eines Salzes der betreffenden Alkyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure einfliessen lässt und nach längerem Stehenlassen den Farbstoff isolirt.

In den folgenden Beispielen ist die Verwendbarkeit der verschiedenen oben genannten Gruppen von Amidoverbindungen erläutert.

A. Farbstoffe aus Diazoverbindungen von Aminen (einschliesslich Nitroaminen) der Benzol- und Naphtalinreihe.

Beispiel I.

Farbstoff, dargestellt aus diazotirtem Anilin + Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin oder der entsprechenden Menge eines seiner Salze erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man unter Umrühren in eine mit ca. 30 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 32,1 kg phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron

einfliessen. Nach etwa 24stündigem Stehenlassen erhitzt man kurze Zeit, macht alkalisch und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade lebhafte gelbrothe Nuancen.

Nach vorstehendem Beispiel erhält man die analogen Farbstoffe, wenn man einerseits an Stelle von Anilin die Homologen und Analogen desselben, wie Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin oder die Nitroproducte von Aminen, z. B. Nitranilin, Nitrotoluidin, Nitroxylidin, Nitronaphtylamin etc., verwendet, oder wenn man andererseits die Diazoderivate der genannten Amidoproducte mit der p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure combinirt.

Zur Charakteristik dieser Farbstoffe dienen die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Nuancen, welche von einigen typischen Vertretern dieser Farbstoffgruppe auf Wolle in saurem Bade erzeugt werden:

Farbstoff aus	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure
Diazotirtem Anilin	gelbroth	röthlich gelb
„ o-Toluidin . . .	bräunlich gelb	röthlich gelb
„ m-Nitranilin . .	blauroth	roth
„ α-Naphtylamin .	gelbstichig roth	blaustichig roth

B. Farbstoffe aus Amidophenolen bezw. Amidophenoläthern der Benzol- und Naphtalinreihe.

Beispiel II.

Farbstoff, erhalten durch Kuppeln von diazotirtem α_1-Amido-β_3-naphtol mit p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Die aus 15,9 kg α_1-Amido-β_3-naphtol in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung wird in eine wässerige Auflösung von 32,5 kg p-tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron und ca. 30 kg essigsaurem Natron eingetragen. Man lässt ca. 24 Stunden stehen, erhitzt kurze Zeit auf etwa 60° und isolirt nach dem Alkalischmachen den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Auf Wolle in saurem Bade liefert der so erhaltene Farbstoff rothe Nuancen.

Ersetzt man im letzten Beispiele das α_1-Amido-β_3-naphtol durch die isomeren Amidonaphtole oder durch Amidonaphtoläther bezw. durch Amidophenole oder Amidophenoläther, so resultiren analoge Farbstoffe.

An Stelle von p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure kann in gleicher Weise die Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure verwendet werden.

Man erhält mittelst dieser neuen Farbstoffe auf Wolle in saurem Bade beispielsweise folgende Nuancen:

Farbstoff aus	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure
p-Amidophenol	bräunlich gelb	gelblich roth
α_1-Amido-β_3-naphtol	brrunroth	roth

C. Farbstoffe aus diazotirten Amidoazoverbindungen.

Beispiel III.

Farbstoff, hergestellt durch Kuppeln von diazotirter Amidoazobenzolmonosulfosäure + p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Die mittelst 7 kg Nitrit aus 27,7 kg Amidoazobenzolmonosulfosäure dargestellte Diazoverbindung liefert beim Kuppeln mit 33,5 kg p-tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosaurem Natron in Gegenwart von ca. 30 kg essigsaurem Natron einen Farbstoff, der auf Wolle in saurem Bade blauschwarze Nuancen erzeugt.

Verwendet man im Beispiel III. an Stelle von Amidoazobenzolmonosulfosäure die homologe Amidoazotoluolmonosulfosäure oder analoge Amidoazosulfosäuren oder die nicht sulfirten Amidoazoproducte (Amidoazobenzol, Amidoazotoluol etc.), so resultiren die analogen Farbstoffe. Die entsprechenden Farbstoffe aus Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure werden in derselben Weise gewonnen. Von den so erhältlichen Farbstoffen liefern z. B. die nachstehenden die folgenden Nuancen:

Farbstoff aus	+ Phenyl-α_1-naphtylamin α_4-monosulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure
Diazotirtem Amidoazobenzol .	braunroth	violettschwarz
„ Amidoazotoluol .	braunroth	violettschwarz
Diazotirter Amidoazobenzolmonosulfosäure	—	blauschwarz
Diazotirter Amidoazotoluolmonosulfosäure	—	violettstichig blau

D. Farbstoffe aus den Diazoverbindungen von Amidosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe.

Beispiel IV.

Farbstoff, erhalten aus diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G + p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

34,7 kg β-naphtylamindisulfosaures Natrium werden in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Nach beendeter Diazotirung trägt man unter Umrühren die Diazoverbindung in eine mit 30 kg Natriumacetat versetzte wässerige Lösung von 35 kg p-tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosaurem Natrium ein und lässt 24 Stunden stehen. Alsdann erwärmt man, macht alkalisch, salzt den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet ihn.

Derselbe erzeugt auf Wolle im sauren Bade blaurothe Töne.

Nach Beispiel IV. resultiren die analogen Farbstoffe, wenn man einerseits an Stelle von β-Naphtylamindisulfosäure G andere α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren oder Amidobenzolsulfosäuren verwendet, oder wenn man die p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure durch die Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure ersetzt und diese letztere mit den Diazoverbindungen von Amidosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe combinirt.

Aus der Reihe der so erhältlichen Farbstoffe werden im Folgenden die typischen Vertreter angeführt, unter Beifügung der mittelst derselben auf Wolle in saurem Bade erzielten Nuancen:

Farbstoff aus	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure
Diazotirter m-Amidobenzolsulfosäure . . .	roth	roth
„ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	blauroth	blaustichig roth
„ α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	bläulich roth	blauroth
„ β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure	—	blaustichig roth
„ β-Naphtylamindisulfosäure G	roth	blaustichig roth

E. Farbstoffe aus den Diazoverbindungen von Amidocarbonsäuren.

Beispiel V.

Farbstoff, erhalten aus diazotirter p-Amidosalicylsäure + Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure.

Die aus 15,3 kg p-Amidosalicylsäure durch Diazotiren mittelst 7 kg Nitrit hergestellte Diazosalicylsäure liefert in üblicher Weise mit 32,1 kg

phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron in Gegenwart von ca. 30 kg Natriumacetat gekuppelt einen Farbstoff, welcher auf Wolle in saurem Bade gelbrothe Nuancen erzeugt.

Zu analogen Farbstoffen gelangt man, wenn in Beispiel V. an Stelle von p-Amidosalicylsäure andere Amidooxycarbonsäuren oder Amidocarbonsäuren benutzt werden.

In gleicher Weise werden die entsprechenden Farbstoffe dargestellt, welche an Stelle von Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure die p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure enthalten.

Von diesen Farbstoffen liefern beispielsweise die folgenden die nebenstehenden Nuancen:

Farbstoff aus	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure
Diazotirter m-Amidobenzoësäure	bräunlich gelb	bräunlich roth
„ p-Amidosalicylsäure	gelbroth	gelbroth

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung aromatisch monosubstituirter $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminmonosulfosäuren, darin bestehend, dass man Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure bezw. p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoverbindungen aus Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoproducten der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. aus Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass
   a) Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoproducten aus Anilin, o-Toluidin, m-Nitranilin, p-Amidophenol, m-Amidobenzolsulfosäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, α_1-Amido-β_3-naphtol, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G, Amidoazobenzol bezw. Amidoazotoluol, oder
   b) p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoproducten aus Anilin, o-Toluidin, m-Nitranilin, p-Amidophenol, m-Amidobenzolsulfosäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, α_1-Amido-β_3-naphtol, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtyl-

amindisulfosäure G, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzolmonosulfosäure bezw. Amidoazotoluolmonosulfosäure
combinirt wird.

Nr. 75674. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Basen der Gruppe des Thiochromogens.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

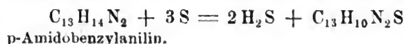
Vom 16. Mai 1893.

Bekanntlich war es bisher nicht möglich, das Amidobenzenylamidophenylmercaptan (Dehydrothioanilin) in technisch brauchbarer Weise zu gewinnen, sondern es konnten behufs technischer Verwerthung bis jetzt nur Homologe desselben dargestellt werden, deren einfachstes das Amidobenzenylamidotolylmercaptan (Dehydrothiotoluidin) ist.

Es ist nun gelungen, ein Verfahren aufzufinden, welches gestattet, nicht nur das Amidobenzenylamidophenylmercaptan (Dehydrothioanilin) selbst, sondern auch eine ganze Reihe von Homologen desselben in technisch brauchbarer Weise herzustellen.

Erhitzt man nämlich das p-Amidobenzylanilin mit Schwefel, so verwandelt es sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung leicht und glatt in das Amidobenzenylamidophenylmercaptan.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$C_{13}H_{14}N_2 + 3\,S = 2\,H_2S + C_{13}H_{10}N_2S$$

p-Amidobenzylanilin.

Zur Darstellung der neuen Thiobasis, die kurz als Thiobasis I. bezeichnet wird, verfährt man beispielsweise wie folgt:

In einem emaillirten, mit Rührwerk versehenen und mittelst Oelbades heizbaren Kessel wird ein Gemenge von 100 kg p-Amidobenzylanilin und 50 kg Schwefel auf 170 bis 180° C. erhitzt, so lange noch Schwefelwasserstoffentwickelung bemerkbar ist. Die Schmelze wird in ein Gefäss abgedrückt, welches mit ca. 1000 Liter Wasser und 65 kg Salzsäure (21° B.) beschickt ist. Durch eingeleiteten Wasserdampf bringt man zum Sieden, wobei sich — bis etwa auf eine geringe Menge unverbrauchten Schwefels — alles klar mit gelber Farbe auflöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtrirt, die Base mit Alkali gefällt, in Filterpressen gesammelt, gewaschen, gepresst und bei niederer Temperatur getrocknet.

So gewonnen, stellt die Base ein lockeres Pulver von citronengelber Farbe dar (Farbe der gefällten Phosphinbase), unter Wasser schmelzbar, fast unlöslich in Wasser und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Acetons, worin sie ausserordentlich leicht löslich ist. Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin etc. fällen die Base aus der Acetonlösung in reiner Form. Sie enthält eine diazotirbare

Amidogruppe, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, aus welcher Lösung ein Ueberschuss der Säure, das salzsaure Salz, als orangegelbes Pulver ausfällt. Das Sulfat der Base ist in Wasser fast unlöslich; man erhält es als orangegelben, krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure fällt (analysirt).

Erhitzt man die gereinigte Basis I. für sich, so beginnt dieselbe bei 70° zu sintern, schmilzt bei 80°; erhitzt man höher, auf 240 bis 250°, so findet abermals stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung statt, und es entsteht eine neue, schwefelhaltige Basis II. Dieselbe ist ebenfalls kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und — zum Unterschied von Basis I. — auch nahezu unlöslich in Aceton.

Zur Darstellung der Basis II. verfährt man in folgender Weise: Basis I. wird im emaillirten Kessel auf 240 bis 250° erhitzt, so lange Schwefelwasserstoff entweicht. Den Endpunkt der Reaction erkennt man sehr scharf daran, dass sich eine kleine Probe der Schmelze in Aceton nicht mehr auflöst. Für die meisten Zwecke ist — wenn die angewendete Basis I. rein war — die so gewonnene Rohbasis II. genügend rein. Eine Reinigung derselben kann man erzielen entweder durch Auskochen mit Aceton oder durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser.

Basis II. enthält auch noch eine diazotirbare Amidogruppe, ist jedoch so schwach basisch, dass sie nicht im Stande ist, mit verdünnten Säuren beständige Salze zu bilden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit orangegelber Farbe (Farbe der Lösung von Rosanilin in concentrirter Schwefelsäure).

Es ist bisher nicht gelungen, Basis II. in analysenreiner Form zu erhalten, da dieselbe weder in irgend einem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich noch destillirbar ist; deshalb können über die Zusammensetzung der Basis II. zur Zeit noch keine sicheren Mittheilungen gemacht werden. Mit Bestimmtheit kann nur behauptet werden, dass die Basis durch Zusammentreten mehrerer Molecüle der „Thiobasis I." (Anhydrothioanilin) unter Austritt von Schwefelwasserstoff entsteht. Jedenfalls haben aber weder Basis I. noch Basis II. des vorliegenden Patentes mit dem Thioanilin



$$\left(\text{Diamidophenylsulfid } S\!<\!\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix}\right)$$

irgend etwas gemein, denn während letzteres lediglich durch Zusammentreten von 2 Mol. Anilin mit 1 Atom Schwefel entsteht, enthält das Anhydrothioanilin (Thiobasis I.) auch noch den Methanrest des Amidobenzylanilins.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer in verdünnter Salzsäure und in Aceton löslichen schwefelhaltigen Basis der Gruppe des Thio-

chromogens, darin bestehend, dass man p-Amidobenzylanilin bei etwa 170 bis 180° mit Schwefel erhitzt.

2. Verfahren zur Darstellung einer in verdünnter Salzsäure und in Aceton unlöslichen Basis, darin bestehend, dass man die nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellte Basis über 200° erhitzt.

Nr. 75710. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_1-sulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 24. September 1893.

Die α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 40571 erhalten wird, lässt sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren, je nach den Versuchsbedingungen, in $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminmonosulfosäure oder in eine bisher unbekannte α-Naphtylamindisulfosäure überführen.

Kocht man die Trisulfosäure mit 50proc. Schwefelsäure, so werden zwei Sulfogruppen abgespalten, während bei mässigem Erhitzen oder Kochen mit schwächerer Schwefelsäure nur eine Sulfogruppe austritt.

Beispiel: 45 kg α-naphtylamintrisulfosaures Natron werden mit 10 Thln. einer 40proc. Schwefelsäure etwa 15 Stunden auf 112 bis 114° erhitzt. Nach dem Sättigen mit Kochsalz krystallisirt die neue α-Naphtylamindisulfosäure in langen farblosen, verfilzten Nadeln aus.

In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich. Alkalische Lösungen der Säure zeigen grüne Fluorescenz. Die Säure absorbirt in saurer Lösung 1 Mol. Nitrit, ohne jedoch eine reactionsfähige Diazoverbindung zu bilden. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure leicht zu Azofarbstoffen, welche im Allgemeinen eine gelbere Nuance zeigen als die entsprechenden Farbstoffe der α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 40571.

In der Alkalischmelze liefert die neue Disulfosäure eine bisher unbekannte α-Amidonaphtolmonosulfosäure.

Beispiel: 32 kg α-naphtylamindisulfosaures Natron werden mit 3 Thln. Aetznatron unter Zusatz von wenig Wasser auf 170 bis 220° erhitzt. Sobald schwacher Geruch nach Ammoniak auftritt, giesst man die Schmelze in Wasser, worauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure die neue Amidonaphtolmonosulfosäure in prismatischen Täfelchen auskrystallisirt.

Die Reihenfolge der im Vorstehenden beschriebenen Operationen kann auch derart abgeändert werden, dass zuerst eine Sulfogruppe der Naphtylamintrisulfosäure durch Hydroxyl ersetzt und dann eine Sulfogruppe durch Kochen mit Säuren abgespalten wird.

Beispiel: 32 kg derjenigen Amidonaphtoldisulfosäure, die man durch Verschmelzen der oben genannten Naphtylamintrisulfosäure ($\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \alpha_4$) mit Aetzkali erhält, werden mit der 20 fachen Menge 50 proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Amidonaphtolmonosulfosäure als körniger Niederschlag aus. Die nach etwa sechs Stunden beendete Ueberführung verläuft beinahe quantitativ.

Die neue Sulfosäure ist ein Derivat des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols. Die Sulfogruppe steht sehr wahrscheinlich in der Stellung β_1. Die neue Säure ist von den bis jetzt bekannten fünf isomeren Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols verschieden und somit die letzte der theoretisch möglichen Isomeren. Ihr technischer Werth liegt in ihrer Combinationsfähigkeit mit Tetrazokörpern, mit denen sie sich zu sehr intensiven und besonders waschechten dunkelblauen Farbstoffen vereinigt, sowie in ihrer Eigenschaft, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 65651 schwarze Wollfarbstoffe von grosser Echtheit zu liefern.

Die Unterschiede der neuen Säure von den Isomeren ergeben sich aus folgender Tabelle:

Constitution	Darstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Die Diazoverbindung giebt mit R-Salz	p-Nitrodiazobenzol: sauer combinirt	p-Nitrodiazobenzol: färbt sich mit Sodalösung
OH NH$_2$, SO$_3$H (Naphtalinformel)	neue Säure	zugespitzte flache Prismen (sternförmig gruppirt)	dunkelbraun, schwer löslich	schwarz	rothvioletter Niederschlag	dunkelgrün
OH NH$_2$, SO$_3$H (Naphtalinformel)	aus SO$_3$H NH$_2$, SO$_3$H (Naphtalinformel) in der Natronschmelze	grosse flache Prismen	orangegelb, schwer löslich	dunkelblau	bordeauxrother Niederschlag	blau
OH NH$_2$, SO$_3$H (Naphtalinformel)	aus SO$_3$H NH$_2$, SO$_3$H (Naphtalinformel) in der Natronschmelze	zugespitzte Nadeln	orange, schwer löslich	blauroth	bordeauxrother Niederschlag	blauviolett

Constitution	Darstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Die Diazoverbindung giebt mit R-Salz	p-Nitrodiazobenzol	
					sauer combinirt	färbt sich mit Sodalösung
OH NH_2 SO_3H	aus NH_2 NH_2 SO_3H durch Mineralsäuren	lange Nadeln	braungelb, leicht löslich, nicht ausfällbar	violettbraun	violetter Niederschlag	blauviolett
OH NH_2 SO_3H	aus NH_2 NH_2 SO_3H durch Mineralsäuren	kurze Nadeln	hellgelb, schwer löslich	bordeaux	bordeauxrother Niederschlag	reingrün
OH NH_2 SO_3H	aus OH NH_2 durch Sulfiren	amorph	hellgelb, leicht löslich	bordeaux	rothvioletter Niederschlag	grünblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \alpha_4$-trisulfosäure, die durch Sulfiren der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure erhalten wird, darin bestehend, dass jene Trisulfosäure durch Erhitzen mit Mineralsäuren über 100^0 C. in α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_4$-disulfosäure übergeführt und letztere mit Aetzalkalien bei 170 bis 220^0 verschmolzen wird.
2. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \alpha_4$-trisulfosäure, darin bestehend, dass diese zuerst durch Schmelzen mit Aetzkali in $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1 \alpha_2$-disulfosäure verwandelt und dann durch Erhitzen mit Mineralsäure über 100^0 C. die α_2-Sulfogruppe abgespalten wird.

Nr. 75738. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.**

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 69095 vom 14. Mai 1890.

Vom 28. December 1890.

In weiterer Verfolgung der in der Patentschrift Nr. 69095 niedergelegten Erfindung wurde gefunden, dass ausser den in dem Hauptpatente schon genannten Basen auch noch die Diazoverbindungen nachstehend im Patentanspruch angeführter Basen bei der Combination mit der Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werthvolle Farbstoffe liefern.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist demjenigen des Hauptpatentes vollständig gleich, ebenso entsprechen die Eigenschaften der neuen Farbstoffe denjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes (Tabelle S. 868 u. 869).

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindungen nachbenannter Basen mit dieser Säure combinirt:

$\alpha_1\alpha_3$-Nitronaphtylamin,
$\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin,
Nitronaphthionsäure,
Nitronaphtalidinsulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-β-sulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-γ-sulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-δ-sulfosäure,

die letztgenannten vier Säuren erhalten entweder durch directes Nitriren der freien Säuren oder ihrer Acetylderivate:

Benzoyl-α-naphtylendiamin,
Acetyl-p-phenylendiamin,
p-Amidodimethylanilin,
Benzidinsulfon,
Diamidodiphenylmethan,
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
p-Amidophenol,
o-Amidophenol-p-sulfosäure, $OH : SO_3H : NH_2 = 1 : 4 : 2$,
m-Amidophenol-p-sulfosäure $= 1 : 4 : 3$,
o-Amido-o-kresolsulfosäure,
m-Amido-o-kresolsulfosäure,
m-Amido-p-kresolsulfosäure,
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023,
Naphtylamintrisulfosäure, welche man durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 erhält,
p-Amidodinitrodiphenylamin, welches man durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf p-Phenylendiamin erhält (Nietzki).

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
$\alpha_1\alpha_3$-Nitronaphtylamin .	Grünschwarz	Violett	Violettroth	Weinroth	Reinblau	Violettroth	Violettroth	Tiefschwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin .	Schwarz	Violettroth	Violettroth	Blauviolett	Blau	Violettroth	Rothviolett	Tiefes Blauschwarz
Nitronaphthionsäure . .	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blau	Blauroth	Schmutzig Blauroth	Schwarzgrau
Nitronaphtalindisulfosäure	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Blau	Fuchsinroth	Violettroth	Grauschwarz
Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure	Grünschwarz	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Violett	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Braunschwarz
Nitro-β-naphtylamin-β-sulfosäure	Schwarz mit Goldglanz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Violett	Fuchsinroth	Carminroth	Tiefschwarz
Nitro-β-naphtylamin-γ-sulfosäure	Grünschwarz	Fuchsinroth	Roth	Weinroth	Violett	Fuchsinroth	Dunkelroth	Kohlschwarz
Nitro-β-naphtylamin-δ-sulfosäure	Grünschwarz	Fuchsinroth	Roth	Roth	Violett	Fuchsinroth	Dunkelroth	Kohlschwarz
Benzol-α-naphtylendiamin	Blauschwarz	Violett	Violett	Weinroth	Indigoblau	Violettroth	Violett	Schwarzgrau
Acetyl-p-phenylendiamin	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Gelbroth	Violettroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Grünschwarz
p-Amidodimethylanilin .	Schwarz	Roth	Gelbroth	Gelbroth	Violettroth	Gelbroth	Indigoblau	Gelbbraun
Benzidinsulfon	Schwarz	Violett	Violett	Violett	Grünblau	Violett	Blauviolett	Schwarzgrün
Diamidodiphenylmethan	Grünschwarz	Carminroth	Carminroth	Weinroth	Violettroth	Violettroth	Carminroth	Schwarz

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan	Rothbraun	Weinroth	Weinroth	Weinroth	Blauroth	Blauroth	Weinroth	Dunkelblaugrün
m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan	Rothbraun	Weinroth	Weinroth	Weinroth	Blauroth	Blauroth	Weinroth	Dunkelblaugrün
p-Amidophenol	Schwarz	Blauroth	Blauroth	Braunroth	Blauroth	Blauroth	Violettroth	Grauschwarz
o-Amidophenol-p-sulfosäure, $OH:SO_3H:NH_2 = 1:4:2$	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blauviolett	Violettroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Tiefschwarz
m-Amidophenol-p-sulfosäure = 1:4:3 . . .	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blauviolett	Violettroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettschwarz
o-Amido-o-kresolsulfosäure	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blau	Violett	Fuchsinroth	Bläulich Fuchsinroth	Blauschwarz
m-Amido-o-kresolsulfosäure	Rothbraun	Fuchsinroth	Blauroth	Blau	Violett	Blauroth	Trübes Blauroth	Schwarzbraun
m-Amido-p-kresolsulfosäure	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blau	Blau	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blauschwarz
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violett	Blau	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blauschwarz
Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 38281) . .	Rothbraun	Carminroth	Carminroth	Fuchsinroth	Violettroth	Carminroth	Carminroth	Röthlichschwarz
p-Amidodinitrodiphenylamin	Grauschwarz	Fuchsinroth	Weinroth	Gelbroth	Reinblau	Blauroth	Dunkelblauroth	Grünschwarz

Nr. 75743. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 3. Juni 1893.

In der Patentschrift Nr. 39954 sind Disazofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination der Tetrazoverbindung des $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamins (des Reductionsproductes des α-Dinitronaphtalins vom Schmelzpunkt 216°) mit Aminen und Phenolen entstehen.

Es hat sich gezeigt, dass aus dem genannten Naphtylendiamin Disazofarbstoffe umgekehrt auch in der Weise erhalten werden können, dass man 2 Mol. der Diazoverbindung einer primären aromatischen Base oder deren Sulfosäuren oder verschiedener Diazoverbindungen auf dasselbe einwirken lässt. Man erhält so Farbstoffe, welche auf Wolle blaue bis schwarze Töne von hervorragender Walkechtheit geben.

Zur Herstellung dieser Körper combinirt man zunächst bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure 1 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol. des $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamins und vereinigt hierauf das entsprechende Zwischenproduct (den Monoazofarbstoff des Naphtylendiamins) mit einem zweiten Molecül einer Diazoverbindung in alkalischer Lösung.

Die entstehenden Farbstoffe unterscheiden sich von den in der englischen Patentschrift Nr. 17466^{87} beschriebenen dadurch, dass sie durch Nitrit vollständig zerstört werden, ohne eine combinationsfähige Diazoverbindung zu bilden, während die in genanntem Patent beschriebenen „Farbstoffe", welche nichts anderes als Diazoamidoverbindungen sind, sich „diazotiren" lassen, d. h. durch Einwirkung von Säure zunächst wieder gespalten werden und durch Einwirkung von Nitrit neben der ursprünglichen Diazoverbindung auch die Tetrazoverbindung des verwendeten Diamins liefern. Die Verfahren sind dementsprechend dadurch verschieden, dass in letzterem Falle die Combination der Diazoverbindung mit dem $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin durchaus in stark alkalischer Lösung vorgenommen werden muss, während für die Zwecke der Darstellung wirklicher „Azofarbstoffe", wie solche nach dem vorliegenden Verfahren erhalten werden, starkes Alkali zu vermeiden ist und die Einführung der ersten Diazoverbindung sogar mit Vortheil in saurer Lösung vollzogen wird.

Beispiel: 23 kg salzsaures $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin werden in 600 Liter Wasser gelöst; nach dem Abkühlen giebt man unter beständigem Rühren die nach bekannter Methode aus 19,6 kg sulfanilsaurem Natron, 50 kg Salzsäure (27 Proc. HCl enthaltend), 400 Liter Wasser und einer 10 proc. Lösung von 7 kg Natriumnitrit dargestellte

Diazoverbindung hinzu. Die Farbstoffbildung beginnt sofort, ist jedoch erst nach 12 bis 24 Stunden beendigt. Sobald eine Probe beim Aufkochen keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt, wird der entstandene Monoazofarbstoff mit einer Lösung von 120 kg calcinirter Soda in 1000 Liter Wasser versetzt, worauf man bei + 5° C. die Diazoverbindung aus 24,5 kg Natriumnaphthionat, 50 kg Salzsäure (27 Proc. HCl enthaltend), 1000 Liter Wasser und einer 10 proc. Lösung von 7 kg Natriumnitrit langsam unter Rühren zufliessen lässt.

Die rothe Lösung des Monoazofarbstoffes geht dabei in Blau über unter Bildung des Disazofarbstoffes, welcher sich zum Theil als Niederschlag ausscheidet.

Man rührt 24 Stunden bezw. so lange, bis eine angesäuerte Probe beim Aufkochen keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt; hierauf fällt man den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung, filtrirt und presst.

Getrocknet stellt er ein blauschwarzes, in Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver dar.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiel die Diazoverbindung der Naphthionsäure durch die Diazoverbindung aus 9,3 kg Anilin, so erhält man einen etwas schwerer löslichen Farbstoff von rotherer Nuance.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin, darin bestehend, dass man 1 Mol. desselben zunächst mit 1 Mol. einer Diazoverbindung einer primären aromatischen Base oder deren Sulfosäuren bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure combinirt und den entstandenen Monoazofarbstoff mit einem zweiten Molecül einer der erwähnten Diazoverbindungen bei Gegenwart von Alkali vereinigt.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. des $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamins mit 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure combinirt und den erhaltenen Monoazofarbstoff mit 1 Mol. Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure) oder mit 1 Mol. Diazobenzol vereinigt.

Nr. 75762. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Mittelstellung enthalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 71487 vom 17. März 1891.

Vom 4. April 1891.

In der Patentschrift Nr. 71487 ist ein Verfahren beschrieben, um durch Diazotirung von symmetrischen Disazofarbstoffen aus der

$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure H zu secundären Farbstoffen zu gelangen. Dieses Verfahren lässt sich auch auf die gemischten Farbstoffe anwenden, welche aus 1 Aeq. eines p-Diamins, 1 Aeq. H-Säure und 1 Aeq. eines anderen Amins oder Phenols entstehen.

Beispiele:

I. 82 kg des Farbstoffes Benzidin-γ-Amidonaphtolsulfosäure-H-säure werden in 1000 Liter Wasser gelöst. Setzt man 14 kg salpetrigsaures Natron und 100 kg Salzsäure hinzu, so scheidet sich die Tetrazoverbindung aus. Man filtrirt dieselbe am besten ab und vertheilt sie in Wasser. Sie wird in eine Lösung von 22 kg m-Phenylendiamin und 30 kg essigsaurem Natron eingetragen; nach ca. 12 Stunden ist die Bildung beendet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz. Ein ähnliches Resultat wird erzielt, wenn man 7 kg Nitrit anwendet.

II. 71 kg des Farbstoffes Benzidin-Salicylsäure-H-säure werden in 1000 Liter Wasser gelöst. Setzt man 7 kg Nitrit und 50 kg Salzsäure hinzu, so entsteht ein schwarzbrauner, völlig unlöslicher Niederschlag der Diazoverbindung. Man filtrirt dieselbe ab und trägt sie in die alkalische Lösung von 11 kg Resorcin ein. Nach kurzem Stehen ist der Farbstoff ausgefallen. Er färbt ungebeizte Baumwolle dunkelgrün.

III. 74 kg des Farbstoffes aus Tetrazoditolyl, 1 Mol. H-Säure und 1 Mol. α-Naphtylamin werden in 1000 Liter Wasser vertheilt, dann werden 14 kg Nitrit hinzugegeben und hierauf 100 kg Salzsäure.

Nach 12 Stunden trägt man den gebildeten Tetrazodisazokörper in die alkalisch gehaltene Lösung von 23 kg Resorcin ein. Die Farbstoffbildung ist nach einigen Stunden vollendet. Der so erhaltene Polyazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

IV. 70 kg des Farbstoffes aus Tetrazodiphenyl, 1 Mol. H-Säure und 1 Mol. m-Phenylendiamin werden in 1000 Liter Wasser gelöst. Dann wird mit 100 kg Salzsäure angesäuert und bei 0 bis 5° C. eine Lösung von 14 kg Nitrit unter gutem Rühren eingetragen. Man lässt dann sofort in die alkalische Lösung von 50 kg α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure einfliessen. Der Farbstoff scheidet sich hierbei als dunkelgefärbter Niederschlag aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle braunviolett.

Im Allgemeinen sind die Farbstoffe der vorliegenden Gruppe keineswegs von lebhafter Nuance; sie färben mehr oder weniger dunkle und trübe Töne. Ihr technischer Werth beruht auf ihrem vorzüglichen Egalisirungsvermögen und ihrer hervorragenden Lichtechtheit. Die Producte sind sämmtlich gut löslich; sie bleiben auch in saurer Flotte besser gelöst als die meisten der bekannten Benzidinfarbstoffe und eignen sich in Folge dessen in hervorragender Weise zum Färben von gemischten Baumwolle-Wollegeweben. Da die Farbstoffe ferner in

Folge ihrer Leichtlöslichkeit nur in kochendem Bade und langsam aufziehen, so wird beim Waschen der mit denselben gefärbten baumwollenen Stoffe gleichzeitig mitgewaschene weisse Baumwolle nicht angefärbt. Hiermit fällt ein Uebelstand fort, der bisher häufig der Anwendung direct färbender Farbstoffe im Wege stand.

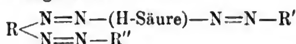
Die Nuancen der in analoger Weise aus anderen Combinationen erhältlichen Farbstoffe sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol.	Diazotirt und combinirt mit					
	m-Phenylendiamin	m-Toluylendiamin	Resorcin	α-Naphtylamin	β-Naphtol	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure
γ-Amidonaphtolsulfosäure	tiefschwarz	tiefschwarz	schwarzgrün	schwarzblau	violettschwarz	blauschwarz
Phenol	braunolive	braunolive	grün	braun	graugrün	grau
Salicylsäure	braun	braun	grün	braun	olive	olive
α-Naphtylamin	schwarz (röthlich)	grau (röthlich)	schwarzblau	violettgrau	violettgrau	blaugrau
m-Phenylendiamin	grünschwarz	braunviolett	violett (bräunlich)	violettgrau	violettgrau	braunviolett
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett	violett	schwarz	violett	violett	violett

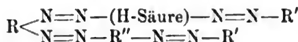
Wird statt des Benzidinderivates die entsprechende Menge von Tolidin verwendet, so werden Producte erhalten, welche sich von den oben beschriebenen kaum unterscheiden.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass an Stelle der symmetrischen Farbstoffe hier die gemischten Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und analogen Körpern, 1 Mol. H-Säure und 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols diazotirt und zu Farbstoffen der allgemeinen Formel



bezw.



combinirt werden.

2. Die Auführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

a) die Disazofarbstoffe aus 1 Aeq. Benzidin, 1 Aeq. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H und 1 Aeq. der folgenden

Körper: γ-Amidonaphtolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure α-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure diazotirt und combinirt werden mit 1 bezw. 2 Aeq. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, α-Naphtylamin, β-Naphtol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure;

b) die Disazofarbstoffe aus 1 Aeq. Tolidin, 1 Aeq. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure H und 1 Aeq. der folgenden Körper: γ-Amidonaphtolsulfosäure, Salicylsäure, Phenol diazotirt und combinirt werden mit 1 bezw. 2 Aeq. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, α-Naphtylamin, β-Naphtol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure.

Soweit hierbei γ-Amidonaphtolsulfosäure in Mittelstellung angewendet wird, ist das Verfahren abhängig von dem Patente Nr. 67104.

Nr. 75992. Cl. 8. Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung der Amidonaphtoldisulfosäure H.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 17. März 1891.

In unserem Patente Nr. 71487, Cl. 22, haben wir die Erzeugung von neuen Azofarbstoffen beschrieben, welche aus den in alkalischer Lösung combinirten Disazoderivaten der Amidonaphtoldisulfosäure H in der Weise entstehen, dass diese mit salpetriger Säure behandelt und dann mit Aminen oder Phenolen combinirt werden. Wie in jenem Patente bereits angedeutet ist, lässt sich nun die Erzeugung dieser secundären Farbstoffe auch auf der Faser selbst vornehmen.

Man behandelt die mit den betreffenden Farbstoffen (z. B. Diaminblau 2 B, 3 B, Diaminreinblau) gefärbte Baumwolle mit salpetriger Säure und entwickelt dann in einem zweiten Bade mit Hülfe eines Amins oder Phenols die Farbe.

Beispiel: 200 kg Baumwolle werden in kochendem Bade unter Zusatz von Soda und Glaubersalz mit 10 kg des Farbstoffes aus Benzidin und Amidonaphtoldisulfosäure H (Diaminblau 2 B) gefärbt, die Baumwolle wird mit kaltem Wasser gespült und passirt sodann ein 2 kg Nitrit enthaltendes Bad, welches kurz zuvor mit etwas Salzsäure angesäuert war. Hierauf wird die feuchte Waare unmittelbar in ein Bad gebracht, welches 5 kg α-Naphtol gelöst in Natronlauge und etwas Soda enthält. Man erhält so ein Grauschwarz; hellere Färbungen erscheinen grau. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht.

Patentanspruch: Die Erzeugung der durch das Patent Nr. 71487 geschützten Farbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass die in alkalischer Lösung aus den Tetrazoderivaten von Benzidin,

Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin und Amidonaphtoldisulfosäure H gebildeten Disazofarbstoffe auf der Baumwollfaser mit salpetriger Säure behandelt werden und dass auf der so präparirten Faser in alkalischen oder sauren Bädern mit Phenolen oder Aminen die secundären Farbstoffe hervorgerufen werden.

Nr. 76118. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 73369 vom 9. Juli 1893.

Vom 10. October 1893.

In der Patentschrift Nr. 73369 ist die Gewinnung von Farbstoffen durch Combination von 1 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol. der durch Sulfuriren von m-Phenylendiamin zu erhaltenden m-Phenylendiamindisulfosäure beschrieben. Weitere Untersuchungen erwiesen nun die Möglichkeit, 1 Mol. dieser Disulfosäure auch mit 2 Mol. Diazoverbindung, die unter sich gleich oder verschieden sein können, zu combiniren. Während aber die Vereinigung der Disulfosäure mit nur 1 Mol. Diazoverbindung ziemlich leicht und sowohl in alkalischer wie in neutraler oder essigsaurer Lösung erfolgt, vollzieht sich der Eintritt eines zweiten Molecüls Diazoverbindung schwieriger, die Reaction bedarf zu ihrer Vollendung längere Zeit und verläuft in den meisten Fällen am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung.

Unter den auf diese Weise darstellbaren Producten sind die orangegelben bis braunen substantiven Baumwollfarbstoffe besonders werthvoll, welche man erhält, wenn 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure einerseits mit 1 Mol. der Diazoverbindung eines Amins, wie Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, oder einer Sulfosäure dieser Amine, wie Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \alpha_4$ (Patent Nr. 20760), β-Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \beta_3$ (Brönner'sche Säure), β-Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \alpha_3$ (Dahl'sche Säure), andererseits mit 1 Mol. der Diazoverbindung des Primulins combinirt wird. Bei Anwendung der Sulfosäuren obiger Amine ist es von Vortheil, das Verfahren in der Weise auszuführen, dass das Primulin zuerst und die Aminsulfosäure zuletzt in die m-Phenylendiaminsulfosäure eingeführt wird, die Einführung der nicht sulfurirten Amine geschieht dagegen zweckmässiger an erster Stelle.

Beispiele:

I. m-Phenylendiamindisulfosäure combinirt mit Anilin und Primulin.

12,95 kg salzsaures Anilin werden in bekannter Weise mit 6,95 kg Natriumnitrit und 15 kg Salzsäure (30 Proc.) diazotirt. Die etwa

500 Liter betragende Diazolösung wird einer eiskalten Lösung von 26,8 kg m-Phenylendiamindisulfosäure und 85 kg krystallisirtem Natriumacetat in 500 Liter Wasser zugesetzt.

Nach fünf- bis achttägigem Rühren ist die Umsetzung beendigt; man giebt nun das diazotirte Primulin, hergestellt aus 56 kg Primulin (bezw. einer 6,95 kg Natriumnitrit entsprechenden Menge), 6,95 kg Natriumnitrit, 500 Liter Wasser, 49 kg Salzsäure (30 Proc.), hinzu. Die Farbstoffbildung erfordert wieder einige Tage. Schliesslich wird erhitzt und der Farbstoff durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Das abfiltrirte Product wird mit der zur Bildung des löslichen Natriumsalzes erforderlichen Menge Soda gemischt, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein braunes, in Wasser mit orangebrauner Farbe lösliches Pulver, das ungebeizte Baumwolle röthlich orange färbt.

Farbstoffe von ähnlicher Nuance entstehen, wenn in diesem Beispiel das Anilin durch die äquivalente Menge o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, α-Naphtylamin oder β-Naphtylamin ersetzt wird.

II. m-Phenylendiamindisulfosäure combinirt mit Primulin und Sulfanilsäure.

56 kg Primulin (bezw. eine 6,95 kg Natriumnitrit entsprechende Menge) werden in 500 Liter Wasser in bekannter Weise mit 6,95 kg Natriumnitrit und 49 kg Salzsäure (30 Proc.) diazotirt und dann in eine eiskalte Lösung von 26,8 kg m-Phenylendiamindisulfosäure und 28 kg calcinirter Soda in 400 Liter Wasser gegossen. Nach 24stündigem Rühren wird die Lösung mit 30 kg krystallisirtem Natriumacetat und dann mit der Diazoverbindung aus 19,5 kg sulfanilsaurem Natrium, 6,95 kg Natriumnitrit, 200 Liter Wasser und 39 kg Salzsäure (30 Proc.) versetzt. Man rührt fünf bis acht Tage, erhitzt hierauf die Lösung, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Kochsalz. Das wie im Beispiel I. weiter behandelte Product ist ein braunes Pulver, in Wasser mit orangerother Farbe löslich und färbt ungebeizte Baumwolle lebhaft orange. Beim Ersatz der Sulfanilsäure durch die äquivalente Menge Metanilsäure, Naphthionsäure oder eine der oben genannten β-Naphtylaminsulfosäuren erhält man ähnlich färbende Producte.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure, anstatt dasselbe nach Maassgabe des Hauptpatentes mit 1 Mol. einer Diazoverbindung zu vereinigen, hier mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen von Diazoverbindung combinirt.

2. Die Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, welche darin bestehen, dass 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure einerseits mit 1 Mol. der Diazoverbindung

eines Amins, wie Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, oder einer Aminsulfosäure, wie Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \alpha_4$, β-Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \beta_3$ oder β-Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \alpha_3$ und andererseits mit 1 Mol. der Diazoverbindung des Primulins combinirt wird.

Nr. 76127. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe aus Diazobenzoësäure und Bismarckbraun.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Vom 29. December 1891.

Die Diazobenzoësäuren sind bis jetzt zur Darstellung von direct färbenden Azofarbstoffen nicht verwendet worden.

Das vorliegende Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, dass die bei der Combination der m- und p-Diazobenzoësäure mit Bismarckbraun und verwandten Farbstoffen entstehenden, in Wasser unlöslichen Producte durch Behandlung mit Potasche oder Soda in leicht lösliche Natronsalze übergeführt werden, welche technisch sehr werthvolle Baumwollfarbstoffe darstellen. Dieselben färben ungebeizte Baumwolle sowohl in neutralem als in alkalischem Bade in satten Tönen braun und besitzen gegenüber den Farbstoffen des Patentes Nr. 46804 und der Zusatzpatente Nr. 47066, 47067, 49950 den Vorzug grösserer Waschechtheit und einer um 25 bis 30 Proc. grösseren Intensität.

Die Farbstoffe lassen sich auf der Baumwollfaser weiter diazotiren und mit Aminen und Phenolen zu sehr waschechten, braunen Tönen entwickeln. Ebenso lässt sich die Waschechtheit noch bedeutend erhöhen durch Behandlung der Färbungen mit Metallsalzlösungen, wie z. B. mit Kupfervitriol etc.

Als Farbstoffcomponenten lassen sich an Stelle des Bismarckbraun mit demselben Erfolge alle basischen braunen Farbstoffe verwenden, welche durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf salzsaures m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin oder durch die Combination der Tetrazoverbindungen der letzteren Diamine mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin erhalten werden.

Von den Diazobenzoësäuren eignen sich nur die m- und p-Diazobenzoësäure, während die Farbstoffe aus o-Diazobenzoësäure, sowie diejenigen aus Diazooxybenzoësäuren wegen ihrer ungenügenden Löslichkeit kein technisches Interesse besitzen.

Beispiel:

Farbstoff aus m-Diazobenzoësäure und Bismarckbraun J (Einwirkungsproduct von 2 Mol. salpetriger Säure auf 3 Mol. salzsaures m-Phenylendiamin).

10,5 Thle. Bismarckbraun J werden in 50 Thln. Wasser gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung mit einer kalten Auflösung von

m-Diazobenzoësäure, erhalten aus 5,2 Thln. m-Amidobenzoësäure, 2,6 Thln. Natriumnitrit und 18 Thln. Salzsäure, versetzt.

Es findet sofort Abscheidung eines braunen Niederschlages statt, welche vervollständigt wird durch Zusatz von ca. 20 Thln. krystallisirtem Natriumacetat.

Nach 12stündigem Rühren wird abfiltrirt, gewaschen und gepresst. Durch Eintragen des Niederschlages in eine warme, verdünnte Auflösung von Potasche oder Soda geht der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe in Lösung und fällt auf Zusatz von Kochsalz in braunen Flocken aus. Man filtrirt, presst und trocknet.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in satten, gelbbraunen Tönen an.

Ganz ähnliche Farbstoffe, jedoch von etwas rötherer Nuance, werden erhalten, wenn in dem obigen Beispiele an Stelle von Bismarckbraun J Bismarckbraun R (erhalten durch die Einwirkung von 2 Mol. salpetriger Säure auf 3 Mol. salzsaurem m-Toluylendiamin) angewendet wird, oder wenn die m-Diazobenzoësäure durch die p-Diazobenzoësäure ersetzt wird.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent Nr. 46804 geschützten Verfahrens zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass die m- und p-Diazobenzoësäure an Stelle der m- und p-Diazobenzolsulfosäure mit Bismarckbraun J und R vereinigt und die erhaltenen Producte in ihre wasserlöslichen Kali- oder Natronsalze übergeführt werden.

Nr. 76491. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidotriazinen aus Chrysoïdinen durch Aldehyde.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

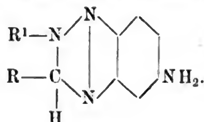
Vom 17. October 1893.

Goldschmidt hat in den Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1001, eine neue Classe von Verbindungen beschrieben, die durch Einwirkung von Aldehyden auf o-Amidoazoverbindungen entstehen. Auf Grund der ausserordentlichen Beständigkeit, wodurch diese Körper sich vor den bekannten Einwirkungsproducten der Aldehyde auf Amidokörper, den Benzylidenverbindungen, auszeichnen, wird hier die Bildung eines sechsgliedrigen Körpers, der aus drei Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen sich bildet, angenommen.

Wir haben nun eine Reihe neuer und werthvoller Substanzen dargestellt, indem wir diese Reaction auf eine andere Körperclasse angewendet haben, deren Repräsentanten dadurch charakterisirt sind, dass sie neben der o-Amidoazogruppe noch eine weitere Amidogruppe enthalten, nämlich auf die Gruppe der Chrysoïdine. Unter Chrysoïdinen verstehen wir hierbei diejenigen Producte, welche durch Einwirkung

der Diazoverbindungen von Aminen oder deren Sulfo- und Carbonsäuren auf m-Diamine entstehen.

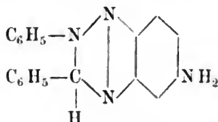
Auch diese Farbstoffe reagiren unter bestimmten Bedingungen leicht und glatt mit den Aldehyden der Fett- und aromatischen Reihe. Es entstehen farblose Basen, die durch ihre grosse Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien ausgezeichnet sind. Selbst beim Erhitzen mit concentrirter Mineralsäure unter Druck auf 170 bis 180° bleiben sie unverändert. Denselben kommt ihrer Entstehung, ihrem Verhalten und der gefundenen procentischen Zusammensetzung gemäss höchst wahrscheinlich folgende typische Constitution zu:



In Folge der Anwesenheit einer Amidogruppe sind diese Körper starke Basen, die sich leicht in Diazoverbindungen überführen lassen und sich mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Azofarbstoffen verbinden. Durch Sulfuration werden sie in Sulfosäuren verwandelt, die sich gleichfalls diazotiren und kuppeln lassen, von denen einige aber noch die Eigenschaft besitzen, stark süss zu schmecken.

Beispiel: 25 kg Chrysoïdin (salzsaures Salz des Diamidoazobenzols) werden mit 11 kg Benzaldehyd in 11 kg concentrirter Salzsäure und 50 kg gewöhnlicher Essigsäure gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Farbstoffes ca. sechs bis acht Stunden erwärmt. Darauf giesst man in 1000 Liter Wasser, filtrirt von den ausgeschiedenen braunen Flocken ab und fällt die Base mit Soda.

Dieselbe fällt in schwach gelben Flocken aus und wird zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Salz in weissen Nadeln aus. Mit Soda wird aus dem Salz die freie Base in weissen Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich sind, sich in Alkohol und Benzol beim Kochen leicht lösen und beim Erkalten in kleinen Nädelchen abscheiden. Die Base schmilzt oberhalb 230° unscharf unter Zersetzung. Die Stickstoffbestimmung ergab einen Procentgehalt, wie ihn eine Verbindung der Constitution:



verlangt. (Ber. 18,7 Proc., gef. 18,5 Proc. Stickstoff.)

Charakteristisch für die Base ist ihre Diazoverbindung, welche sich durch Schwerlöslichkeit und ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet; selbst bei längerem Kochen wird nur ein geringer Theil derselben zersetzt.

Die Sulfurirung der Base führt je nach den Sulfurirungsbedingungen entweder zu einer Mono- oder einer Disulfosäure.

Löst man das Salz beispielsweise in 3 bis 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (20 Proc. Anhydrid) und erwärmt kurze Zeit auf 50 bis 70°, so entsteht eine Monosulfosäure, welche sich beim Eingiessen der Sulfurirungsmischung in Wasser in krystallinischer Form ausscheidet. Diese Monosulfosäure ist in Wasser schwer löslich, hingegen sind ihre Alkalisalze leicht löslich.

Durch Oxydationsmittel, Eisenchlorid, Chlorkalk etc., werden die wässerigen Lösungen der Säure intensiv braun gefärbt. Die Diazoverbindung ist in Wasser leicht löslich.

Eine Disulfosäure wird erhalten, wenn die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Base bei ca. 100° vorgenommen wird und die Einwirkungsdauer eine längere ist. Die entstehende Disulfosäure wird aus dem Sulfurirungsgemisch in üblicher Weise als Kalk- bezw. Natronsalz isolirt. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich.

Aehnliche Producte erhält man, wenn im vorstehenden Beispiel das salzsaure Diamidoazobenzol ersetzt wird durch andere Chrysoïdine, oder wenn an Stelle des Benzaldehyds dessen Substitutionsproducte, sowie andere aromatische Aldehyde und deren Substitutionsproducte oder schliesslich auch Aldehyde der Fettreihe zur Anwendung gelangen.

Die nach vorliegendem Verfahren hergestellten neuen Körper sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen bezw. als Süssstoff Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Amidotriazinen durch Einwirkung von Aldehyden der aromatischen und Fettreihe auf Chrysoïdine, wobei unter Chrysoïdinen diejenigen Producte zu verstehen sind, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Aminen oder deren Sulfo- und Carbonsäuren auf Metadiamine entstehen.
2. Die Ueberführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellten Condensationsproducte in ihre Mono- und Disulfosäuren durch Behandeln derselben mit sulfurirend wirkenden Mitteln.

Nr. 76816. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von braunen substantiven Farbstoffen der p-Phenylendiaminreihe aus p-Amidobenzolazosalicylsäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 27. October 1892.

Nach den Angaben der Patentschriften Nr. 42011 und Nr. 42814 lassen sich aus p-Phenylendiamin eine Reihe von einfachen und gemischten Tetrazofarbstoffen herstellen, die in besonderem Grade die Eigenschaft zeigen, ungebeizte Baumwolle intensiv und seifenecht zu färben. Sie reihen sich in dieser Beziehung zum Theil ebenbürtig den Abkömmlingen des Benzidins und seiner Homologen, sowie der sonstigen zur Herstellung von substantiven Azofarbstoffen gebräuchlichen Diamidokörper an. Der Weg, um zu den gewünschten Azoverbindungen zu gelangen, ist insofern abweichend von den sonst gebräuchlichen Methoden, als man hier nicht von dem p-Phenylendiamin selbst ausgeht, sondern zuerst seine Monacetylverbindung herstellt, diese diazotirt, combinirt, dann die Acetgruppe abspaltet, abermals diazotirt und aufs Neue mit kuppelungsfähigen Körpern vereinigt.

Besonders werthvolle braune, substantive Farbstoffe entstehen, wenn man die in der Patentschrift Nr. 36737 genannte und beschriebene p-Amidobenzolazosalicylsäure mit Chrysoidinen bezw. Chrysoidinsulfosäuren oder aber mit Vesuvin kuppelt. Die auf diese Weise entstandenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle ausserordentlich intensiv und in schönen braunen Tönen an und sind sehr wasch- und luftecht.

Beispiele für die Darstellung der Farbstoffe aus Chrysoidin selbst und dessen Sulfosäure, sowie aus Vesuvin:

I. Darstellung eines rothbraunen Azofarbstoffes aus p-Amidobenzolazosalicylsäure und Chrysoidin (Benzolazo-m-Phenylendiamin).

100 kg Acet-p-phenylendiamin werden nach der Vorschrift des Patentes Nr. 42011 diazotirt und nach einstündigem Rühren der Lösung eingetragen in eine Lösung von 95 kg Salicylsäure und 300 kg calcinirter Soda in 1200 Liter Wasser. Nach 24 stündigem Stehen wird der krystallinisch ausgeschiedene Azokörper filtrirt und gepresst. Zur Abtrennung der Acetgruppe kocht man den erhaltenen Presskuchen mit 200 Liter Wasser und 235 kg Natronlauge (40° B.) unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis eine Probe nach dem Diazotiren und Uebersättigen mit Soda eine reine blaue Färbung annimmt, die sich bei guter Kühlung etwa eine halbe Stunde lang halten muss. Nach dem Abkühlen wird die alkalische Lösung der p-Amidobenzolazosalicylsäure auf 2000 Liter verdünnt; man giebt 600 kg Salzsäure (30 Proc. HCl) hinzu und diazotirt mit 45 kg Nitrit, gelöst in der

vierfachen Menge Wasser bei etwa 15° C. Die salzsaure Diazoverbindung scheidet sich grösstentheils orangegelb und krystallinisch aus. Nach 10 stündigem Rühren trägt man die Diazoverbindung ein in eine Lösung von 170 kg salzsaurem Chrysoidin (Benzolazo-m-phenylendiamin), 7500 Liter Wasser und 5 kg Salzsäure. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 60 Stunden lang bei 15 bis 20° C. gerührt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt mit schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen. Man presst und trocknet ihn. Um ihn löslich zu machen, wird er mit 20 Proc. Soda vermahlen.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade mit schön röthlichbrauner Farbe.

Verwendet man an Stelle von Chrysoidin die äquivalente Menge Bismarckbraun, so erhält man bei gleichem Verfahren einen Farbstoff, der in alkalischem Bade ungebeizte Baumwolle braun anfärbt.

II. Darstellung des röthlichbraunen Azofarbstoffes aus p-Amidobenzolazosalicylsäure und Chrysoidinsulfosäure.

Die wie unter I. dargestellte Diazoverbindung der p-Amidobenzolazosalicylsäure wird in eine Lösung von 220 kg Chrysoidinsulfosäure (aus Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin), 7500 Liter Wasser und 300 kg calcinirter Soda eingetragen und das Gemisch 24 Stunden lang gerührt. Dann kocht man auf und säuert an, wodurch der Farbstoff ausgefällt wird. Man filtrirt ihn und wäscht mit schwach angesäuertem heissen Wasser nach, presst und trocknet. Der Farbstoff wird mit der nöthigen Menge Soda vermischt und färbt in alkalischem Bade ungebeizte Baumwolle röthlichbraun an.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von braunen substantiven Azofarbstoffen durch Combination von p-Amidobenzolazosalicylsäure, welche mit Hülfe des Monoacetyl-p-phenylendiamins dargestellt worden ist, mit Chrysoidin bezw. Vesuvin in salzsaurer Lösung.
2. Verfahren zur Darstellung eines substantiven braunen Azofarbstoffes durch Combination von p-Amidobenzolazosalicylsäure, welche mit Hülfe des Monoacetyl-p-phenylendiamins dargestellt worden ist, und Chrysoidinsulfosäure in alkalischer Lösung.

Nr. 77131. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenol aus m-Phenylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 7. November 1893.

Das m-Amidophenol, welches zuerst von Bantlin (Ber. **11**, S. 210) aus m-Nitrophenol erhalten wurde, wurde bisher entweder aus m-Amidobenzolsulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali (Patent Nr. 44792) oder aus Resorcin (Patent Nr. 49060) mit NH_3 technisch

hergestellt. Die Darstellung desselben aus m-Phenylendiamin, durch Ersatz der einen Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe, war bisher noch nicht geglückt. Es ist jedoch gelungen, diesen Ersatz in einfacher und sehr glatter Weise auszuführen, indem man die schon von Peter Griess (Ber. 18, S. 963) dargestellte m-Diazophenylenoxaminsäure in die m-Oxyphenylenoxaminsäure überführt und den Oxalsäurerest aus letzterer abspaltet. Zur Darstellung des m-Amidophenols ist hierbei eine vollständige Diazotirung der Phenylenoxaminsäure unbedingt erforderlich; diese wird nicht, wie Peter Griess angiebt, durch Einwirkung von Nitrit auf Phenylenoxaminsäure in saurer Lösung bezw. Suspension ausgeführt, sondern es wird das phenylenoxaminsaure Salz (Na) mit der theoretischen Menge Natriumnitrit in die kalt gehaltene Mineralsäure eingetragen und diese Lösung so lange schwach erwärmt, bis keine Stickstoffentwickelung mehr erfolgt. Die so gebildete m-Oxyphenylenoxaminsäure wird alsdann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift und das gebildete m-Amidophenol mit Soda oder kohlensaurem Kalk abgeschieden und in bekannter Weise isolirt.

Beispiel: 18 kg m-Phenylenoxaminsäure werden mit 15 kg Soda in 100 Liter Wasser gelöst und dieser Lösung 7 kg Natriumnitrit hinzugefügt und mit Eis gekühlt. Die kalte Lösung lässt man unter gutem Rühren in eine mit Eis gekühlte Mischung von 25 kg Schwefelsäure und 50 kg Wasser einlaufen und einige Stunden stehen. Es hat sich alsdann die m-Diazophenylenoxaminsäure quantitativ gebildet. Diese wird auf dem Wasserbade so lange schwach erwärmt, als sich noch Stickstoff entwickelt. Alsdann wird sie zum Kochen erhitzt und die Masse bis nahezu zur Trockne eingedampft. Hierdurch wird die Säure in Oxalsäure und m-Amidophenolsulfat gespalten. Zur Reindarstellung des m-Amidophenols wird mit Kreide neutralisirt, filtrirt und entweder das m-Amidophenol aus der Lösung ausgeäthert oder besser das Filtrat stark eingedampft und das Natriumsulfat durch Alkohol ausgefällt, letzterer abdestillirt und das m-Amidophenol durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Patentanspruch: Die Darstellung von m-Amidophenol aus m-Phenylendiamin durch Ueberführen des letzteren in Phenylenoxaminsäure, Diazotiren und Ueberführen derselben in m-Oxyphenylenoxaminsäure und Abspalten der Oxalsäure aus letzterer.

Nr. 77160. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Zusatz zum Patente Nr. 72867 vom 23. Juli 1892.
Vom 24. December 1892.

Wenn die Tetrazoverbindung aus 1 Mol. Mono-o-nitrobenzidin zunächst mit 1 Mol. o-Cresotinsäure vereinigt und das erhaltene

Zwischenproduct weiter mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure in Reaction gebracht wird, so entsteht ein rother Disazofarbstoff, der sich dem Farbstoff des Patentes Nr. 72867 in jeder Hinsicht analog verhält und mit diesem namentlich auch die hervorragende Echtheit der auf ungebeizter und gebeizter Wolle erzeugten Färbungen gemein hat.

Zu seiner Darstellung wird z. B. die aus 3,02 Thln. Mono-o-nitrobenzidinchlorhydrat in bekannter Weise erhaltene Tetrazoverbindung zunächst in eine abgekühlte, sodaalkalische Auflösung von 1,5 Thln. o-Cresotinsäure eingetragen und so lange gerührt, bis sich das unlösliche Zwischenproduct abgeschieden hat. Hierauf werden 25 Thle. einer 10proc. Auflösung der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure zugesetzt und einige Stunden gerührt.

Der Farbstoff wird durch Aufwärmen der Lösung, Fällen mit Kochsalz und Pressen gewonnen.

Er bildet ein rothbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver und färbt Wolle mit Weinsteinpräparat oder auf Chrombeize ponceauroth.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 72867 zur Darstellung eines licht-, luft-, säure- und walkechten, sowie gegen das Chloren und Schwefeln beständigen rothen Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass man gemäss Patent Nr. 55798 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus Mono-o-nitrobenzidin mit 1 Mol. o-Cresotinsäure vereinigt und das erhaltene Zwischenproduct hierauf mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther) combinirt.

Nr. 77169. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rein blauer Monoazofarbstoffe aus unsymmetrischen Dialkyl-p-phenylendiaminen und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- und disulfosäuren (S).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 25. August 1891.

Nach den Angaben der Patentschriften Nr. 54116 und Nr. 58618 liefern die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäuren (S) mit den einfachen aromatischen Diazoverbindungen eine grosse Zahl äusserst werthvoller Azofarbstoffe. Verwendet man an Stelle der Monoamine Diazoverbindungen asymmetrisch dialkylirter Diamine und kuppelt diese mit den genannten Dioxynaphtalinsulfosäuren, so gelangt man zu Farbstoffen, welche deshalb hohen Werth besitzen, weil sie rein blaue Nuancen besitzen und hinsichtlich der Klarheit ihrer Töne nicht allein den Disazofarbstoffen aus den nicht substituirten Diaminen überlegen sind, sondern selbst den Triphenylmethanfarbstoffen äusserst nahe kommen.

Als Farbstoffcomponenten haben sich besonders werthvoll die nachfolgenden zweifach substituirten unsymmetrischen p-Diamine er-

wiesen: Dimethyl-p-phenylendiamin, Diäthyl-p-phenylendiamin, Methylbenzyl-p-phenylendiamin, Aethylbenzyl-p-phenylendiamin.

Es ist charakteristisch und technisch wichtig, dass die Diazoverbindungen der letztgenannten unsymmetrischen Dialkyl-p-phenylendiamine durch Kuppeln mit $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren (S) sämmtlich rein blaue und sehr echte Azofarbstoffe liefern.

Unterwirft man dagegen monosubstituirte Paradiamine, wie Amidodiphenylamin u. s. w., dem gleichen Verfahren (vergl. z. B. Patentschrift Nr. 58688), so resultiren Producte, die weniger Werth beanspruchen, da sie violett anfärben und auch an Klarheit ihrer Nuancen den erstgenannten Farbstoffen aus dialkylirten p-Diaminen nachstehen. Aehnliche Töne werden ferner mittelst der aus nicht substituirten p-Diaminen erhaltenen Farbstoffe gewonnen (vergl. z. B. die Patentschrift Nr. 42011). Für die von Sulfoderivaten, wie Amidomethyl-, Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure, Amidodiphenylaminsulfosäure derivirenden mittelst der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren darstellbaren Farbstoffe sind im Allgemeinen grünlich- bis graublaue Nuancen charakteristisch. Alle diese letztgenannten Producte haben jedoch geringeren Werth und unterscheiden sich dadurch scharf von obigen Farbstoffen, welche aus den sogenannten unsymmetrischen Dialkyl-p-phenylendiaminen entstehen.

Beispiele:

I. Farbstoff aus Methylbenzyl-p-phenylendiamin (p-Amidomethylbenzylanilin) + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (S).

9,8 kg Methylbenzylanilin werden in 30 kg 33 proc. Salzsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und ganz allmälig unter stetigem Umrühren und Abkühlen mit einer Auflösung von 3,5 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser versetzt. Nach Verlauf von vier Stunden, wenn alles Nitrit eingetragen ist, wird noch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis die rothbraune Lösung hellgelb geworden ist. Nach dem Eingiessen in 500 Liter Wasser von 30° C. wird allmälig unter Umrühren so lange mit Zinkstaub versetzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Das alsdann auf 50° erwärmte Gemisch wird filtrirt, der Zinkschlamm mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und die vereinigte Flüssigkeit mit 300 Liter Wasser und 200 kg Eis versetzt. Wenn genügend abgekühlt ist, wird mit einer Auflösung von 3,5 kg Natriumnitrit in 30 Liter Wasser diazotirt. Die Flüssigkeit, welche sich grün färbt und gegen Ende der Reaction grüne Flocken der Diazoverbindung ausscheidet, wird darauf mit einer wässerigen kalten Auflösung von 12 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure in 60 Liter Wasser vermischt, mit Soda vorsichtig neutralisirt, bis Abscheidung von Zinkcarbonat beginnt, und dann mit essigsaurem Natron versetzt. Nach 12 stündigem Stehen und öfteren Umrühren wird mit Dampf auf-

gekocht. Der Farbstoff scheidet sich dabei als halbfeste, metallglänzende Masse aus. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt, der Rückstand in der hinreichenden Menge Natronlauge in der Wärme gelöst, wiederum filtrirt und dann zuerst mit Salzsäure, schliesslich mit Essigsäure kalt gefällt. Der Farbstoff stellt ein dunkles, metallglänzendes Pulver dar und färbt Wolle im sauren Bade blau.

II. Farbstoff aus Dimethyl-p-phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure (S).

6,8 kg Dimethyl-p-phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) werden in 30 Liter Wasser und 11 kg concentrirter Salzsäure (33 proc.) gelöst und mit 3,5 kg Natriumnitrit in 70 proc. wässeriger Lösung unter starker Abkühlung diazotirt. Beim Einfliessenlassen dieser Flüssigkeit in eine wässerige Auflösung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure, deren Gehalt auf 3,5 kg Nitrit berechnet ist, und welche mit 14 kg Natriumacetat und etwas Essigsäure versetzt ist, tritt erst nach einiger Zeit Reaction ein. Nach längerem Stehen wird die freigewordene Essigsäure mit Soda nahezu neutralisirt und durch Zusatz von Kochsalz der äusserst leicht lösliche Farbstoff in Form dunkelblauer Flocken ausgefällt. Nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen bildet derselbe ein blauschwarzes Pulver. Er färbt Wolle im schwach schwefelsauren Bade klar blau.

Die nach obigen Verfahren erhaltenen neuen Farbstoffe färben ungebeizte Wolle aus saurem Bade in klaren blauen, von einander nur wenig differirenden Tönen an, während unter Zusatz von Alaun beständige Lacke erzielt werden, die zum Theil etwas grünlicher anfärben, indem durch die in Peristellung zu einander befindlichen Hydroxylgruppen der als Componenten verwendeten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren die Fähigkeit zur Bildung von (theilweise anders gefärbten) Lacken bedingt wird.

Die Nuancen, welche auf Wolle in saurem Bade ohne bezw. mit Zusatz von Alaun erhalten werden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure im		+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure im	
	sauren Bade	Alaunbade	sauren Bade	Alaunbade
Dimethyl-p-phenylendiamin	blau	blau	blau	grünlichblau
Diäthyl-p-phenylendiamin	blau	blau	grünblau	grünlichblau
Methylbenzyl-p-phenylendiamin	blau	hellblau	blau	grünlichblau
Aethylbenzyl-p-phenylendiamin	blau	dunkelblau	blau	grünlichblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von blauen Monoazofarbstoffen, darin bestehend, dass man Diazoverbindungen aus unsymmetrisch dialkylirten p-Phenylendiaminen mit $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure (S) oder -$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure (S) gemäss den Patenten Nr. 54116 bezw. Nr. 58618 combinirt.
2. Ausführungsform des durch den Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Dimethyl-p-phenylendiamin oder Diäthyl-p-phenylendiamin oder Methylbenzyl-p-phenylendiamin oder Aethylbenzyl-p-phenylendiamin.

Nr. 77256. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbender Azofarbstoffe mittelst α_1-Amido-β_1-naphtol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 19. Juli 1893.

Aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen sowie aus Patentschriften ist bekannt, dass die Fähigkeit gewisser Farbstoffe, mittelst Metallbeizen zu färben, auf der Anwesenheit der substituirenden Gruppen


OH:OH; OH:COOH; OH:NO

in Orthostellung zu einander beruht.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Gruppenpaar NH_2:OH in Orthostellung einen ähnlichen Einfluss ausüben kann. Es wurde nämlich gefunden, dass sich durch Combination von α_1-Amido-β_1-naphtol mit Diazoverbindungen gleichfalls Farbstoffe herstellen lassen, welche Metallbeizen anfärben und welche durch ihre Ergiebigkeit sowohl, als auch durch ihre Echtheit ausgezeichnet sind.

17,3 kg Sulfanilsäure werden in bekannter Weise diazotirt; die Diazoverbindung giebt man alsdann zu einer Lösung von 16 kg Amidonaphtol in verdünnter Essigsäure. Der Farbstoff scheidet sich sofort als krystallinisches, schwarzgrünes Pulver aus, welches nach mehrstündigem Stehen abgepresst und getrocknet wird.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade gelbroth; durch nachträgliches Behandeln mit Chromsalzen, z. B. Fluorchrom in kochendem essigsaurem Bade, erhält man eine tiefschwarze violette Färbung, welche gleichfalls entsteht, wenn beim Färben direct gechromte Wolle zur Anwendung gelangt.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiele die Sulfanilsäure durch Naphthionsäure, so wird ein Farbstoff gebildet, der Wolle in saurem Bade bräunlichroth, gechromte Wolle schwarzblau färbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung Metallbeizen färbender Azofarbstoffe aus α_1-Amido-β_1-naphtol durch Combination desselben in saurer Lösung mit Diazoverbindungen.

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Combination von α_1-Amido-β_1-naphtol mit den Diazoverbindungen von Sulfanilsäure und Naphthionsäure.

Nr. 77286. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender gemischter Disazofarbstoffe.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 26. August 1892.

Die Erfindung besteht in der Darstellung gemischter Disazofarbstoffe, welche als Componenten die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patente Nr. 53076 und 62964) und die β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216°) enthalten.

Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle im alkalischen oder salzhaltigen Bade tief indigoblau bis schwarzviolett und zeichnen sich durch ihre bedeutende Färbekraft aus; die mit denselben erzielten Farben besitzen eine hervorragende Beständigkeit, namentlich gegen Licht und Luft.

Beispiel für die Herstellung dieser Farbstoffe:

Man diazotirt 24,4 kg Dianisidin in bekannter Weise mit 14 kg Nitrit und lässt die Lösung der Tetrazoverbindung in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 26 kg Amidonaphtolsulfosäure G einlaufen. Die Bildung der Zwischenverbindung, welche sich als schwarzer unlöslicher Niederschlag ausscheidet, ist sofort beendet. Zu der Zwischenverbindung wird eine Lösung von 19 kg β-Oxynaphtoësäure in 12 kg Natronlauge gegeben und nach vollendeter Farbbildung aufgekocht, durch Zusatz von Salzwasser der Farbstoff abgeschieden, filtrirt, gepresst und getrocknet.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade tief indigoblau.

Ersetzt man das Dianisidin durch Tolidin, so entsteht ein etwas rotheres Product, während die Nuance der entsprechenden Benzidincombination eine mehr schwarzviolette ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direct färbender gemischter Disazofarbstoffe gemäss Patent Nr. 57857, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins oder Dianisidins zuerst mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patente Nr. 53076 und 62964) combinirt und die entstandenen Zwischenproducte alsdann auf 1 Mol. β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216°) einwirken lässt.

Nr. 77355. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der schwefelhaltigen Basen des Patentes Nr. 75674.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 75674 vom 16. Mai 1893.

Vom 16. November 1893.

Bei der weiteren Untersuchung der beiden in dem Patente Nr. 75674 beschriebenen schwefelhaltigen Basen wurde gefunden, dass diese Basen in Sulfosäuren verwandelt werden können, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich und daher für technische Zwecke wesentlich handlicher sind als die schwer löslichen Basen.

Zur Darstellung dieser Sulfosäuren verfährt man beispielsweise in folgender Art:

I. Darstellung einer Monosulfosäure der in verdünnten Mineralsäuren und in Aceton löslichen „Thiobasis I".

100 kg Basis werden langsam unter beständigem Rühren eingetragen bei 50 bis 60° C. in 400 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Gehalt an SO_3. Hierauf wird bei derselben Temperatur so lange digerirt, bis eine Probe, mit Wasser gefällt, filtrirt und ausgewaschen, in verdünntem Alkali vollkommen löslich ist. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man die Sulfurirung in 1500 kg Eiswasser, rührt eine Zeit lang, erhitzt hierauf zum Sieden, sammelt die ausgeschiedene Sulfosäure auf einem Filter, wäscht mit Wasser und verwandelt in das Alkalisalz, welches entweder durch Aussalzen oder durch Eindampfen gewonnen wird.

Die freie Sulfosäure stellt ein gelbes Pulver dar, sehr schwer löslich in Wasser; sie enthält eine diazotirbare Amidogruppe. Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit hellgelber Farbe.

II. Sulfosäure der in verdünnten Mineralsäuren und in Aceton unlöslichen „Thiobasis II".

Die Sulfurirung wird in genau derselben Weise ausgeführt wie in Beispiel I.

Die freie Sulfosäure stellt ein braunes Pulver dar, unlöslich in Wasser; sie enthält eine diazotirbare Amidogruppe. Die Alkalisalze der Säure lösen sich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe.

Ueber die Moleculargrösse und chemische Constitution dieser Sulfosäure kann keine bestimmte Angabe gemacht werden, da zur Zeit über die Constitution der „Thiobasis II" nichts Näheres bekannt ist. Aus den Zahlen der Elementaranalyse kann bloss geschlossen werden, dass das einfachste Verhältniss von diazotirbaren Amidogruppen zu

(SO_3H) gleich ist 3 : 2, d. h. auf zwei Sulfogruppen kommen drei diazotirbare Amidogruppen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren der beiden schwefelhaltigen Basen der Patentschrift Nr. 75674, darin bestehend, dass man die nach dem durch jenes Patent geschützten Verfahren dargestellten Basen in der Wärme mit rauchender Schwefelsäure behandelt.

Nr. 77425. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche den $\alpha_1\alpha_4$-Azimidonaphtalinrest enthalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 25. November 1893.

Wie in der Patentschrift Nr. 63507 gezeigt, lässt die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiaminsulfosäure sich mit Diazokörpern vereinigen. Die so gewonnenen Azofarbstoffe werden nach den Angaben der Patentschrift Nr. 70031 in die entsprechenden Azoderivate der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure übergeführt, wenn man sie mit Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien behandelt. Versucht man eine analoge Reaction mit Hülfe salpetriger Säure herbeizuführen, so beobachtet man, dass von 1 Mol. des Farbstoffes 1 Mol. salpetriger Säure absorbirt wird und ein neuer, beständiger Farbstoff entsteht. Die Untersuchung hat ergeben, dass diese Reaction zur Bildung von Körpern führt, die die charakteristische Gruppe



enthalten und daher als Azimidofarbstoffe zu bezeichnen sind. Die Reaction zeigt sich gleichmässig bei allen bis jetzt untersuchten Azoderivaten der Mono- und Disulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamins. In ihrem allgemeinen Verhalten zeigen die Farbstoffe eine gewisse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Azoderivaten der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren. Ihre Nuancen sind sehr rein und etwas blauer als diejenigen der Dioxyfarbstoffe. Sie sind relativ sehr leicht löslich und färben ausserordentlich gleichmässig. Bemerkenswerth ist ihre grosse Lichtechtheit.

Beispiel: 27,6 kg p-Nitranilin werden diazotirt und in der früher beschriebenen Weise in saurer Lösung mit 75 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combinirt. Nach beendeter Farbstoffbildung wird eine Lösung von 23 kg Natriumnitrit hinzugegeben. Zunächst geht hierbei der als dunkelgelber Niederschlag ausgeschiedene Farb-

stoff in Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt dann die Ausscheidung kleiner gelbrother Nädelchen des Azimidofarbstoffes. Nach einigen Stunden wird derselbe abfiltrirt. Er färbt Wolle in saurem Bade fuchsinroth.

Farbstoffe von ähnlichen Färbeeigenschaften erhält man, wenn man statt p-Nitranilin die isomeren Nitraniline oder Nitrotoluidine oder Amidoazobenzol verwendet. Die Nüancen wechseln zwischen blauroth und rothviolett.

Wendet man an Stelle der Naphtylendiamindisulfosäure $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiaminmonosulfosäure, z. B. die Säure des Patentes Nr. 70019 an, so erhält man Farbstoffe von ganz analogen Eigenschaften, die nur etwas schwerer löslich sind.

Die Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

	In Amidoazoverbindung übergeführter Farbstoff	
und der Diazoverbindung von	$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-monosulfosäure
o-Nitranilin	blauroth	bordeaux (gelblich)
m-Nitranilin	ponceau (gelblich)	ziegelroth
p-Nitranilin	blauroth	bordeaux
Nitro-o-toluidin	ponceau	bordeaux (gelblich)
Nitro-p-toluidin	fuchsinroth	bordeaux (bläulich)
Amidoazobenzol	bordeaux (bläulich)	rothviolett

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die sich vom $\alpha_1\alpha_4$-Azimidonaphtalin ableiten, darin bestehend, dass man durch Kupplung von $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiaminmono- oder -disulfosäure und Diazoverbindungen gebildete Farbstoffe mit salpetriger Säure behandelt.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Farbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure und den Diazoderivaten von o-, m- und p-Nitranilin, Nitro-o- und p-toluidin, Amidoazobenzol mit salpetriger Säure behandelt werden.

Nr. 77536. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidodiphenylaminsulfosäure aus p-Nitrosodiphenylamin.

Dr. J. Fränkel und Dr. K. Spiro in Berlin.

Vom 8. Februar 1894.

Die Erfindung betrifft die Darstellung einer Sulfosäure des Amidodiphenylamins durch Einwirkung von Sulfiten auf p-Nitrosodiphenylamin.

Beispiel: 19,8 kg p-Nitrosodiphenylamin werden in Wasser auf Zusatz eines Ueberschusses von Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung fügt man etwa 50 kg neutrales Natriumsulfit und kocht so lange, bis die ursprünglich rothgelbe Farbe der Lösung einer missfarbenen bräunlichen Färbung Platz macht. Man lässt etwas abkühlen, säuert an, filtrirt nöthigenfalls von ausgeschiedenen Verunreinigungen und erhitzt die Lösung zum Kochen. Dabei scheidet sich die neue Säure als krystallinischer Niederschlag ab.

Durch Ueberführen in das gut krystallisirende Kalisalz lässt sich die Säure reinigen; dieselbe ist in Wasser nahezu unlöslich.

Von den in den Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3794 und S. 3800 von Paul Fischer beschriebenen Amidodiphenylaminsulfosäuren ist die vorliegende sowohl nach Constitution als auch nach Eigenschaften verschieden. Die S. 3794 beschriebene Säure ist ein Derivat des o-Phenylendiamins und zeigt die Reaction der o-Diamine, während die vorliegende Säure, entsprechend ihrer Bildung aus p-Nitrosodiphenylamin, ein Derivat des p-Phenylendiamins ist.

Die a. a. O., S. 3800, beschriebene Amidodiphenylaminsulfosäure ist zwar ebenfalls ein Derivat des p-Phenylendiamins, unterscheidet sich aber durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser, worin die vorliegende Säure fast unlöslich ist. Mit Eisenchlorid giebt die bezeichnete Säure eine rothe Färbung, die ins Violett übergeht, während die vorliegende Säure mit Eisenchlorid eine durch Violett in Blau und dann in Grün übergehende Färbung zeigt. Die dargestellte Säure ist ferner charakterisirt durch eine unlösliche, gelblich grüne Diazoverbindung, die sich leicht paaren lässt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Amidodiphenylaminmonosulfosäure durch Einwirkung von Sulfiten auf p-Nitrosodiphenylamin.

Nr. 77551. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 69095 vom 14. Mai 1890.

Vom 26. Februar 1891.

Bei der weiteren Verfolgung des in der Patentschrift Nr. 69095 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure hat sich gezeigt, dass ausser den im Hauptpatente und Zusatzpatente erwähnten Basen auch noch die Diazoverbindungen der nachstehend im Patentanspruch angeführten Basen bei der Combination mit der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes werthvolle Farbstoffe liefern.

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit verdünnter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
Dichloramidophenol	Schwarz	Roth	Weinroth	Violett	Blau	Fuchsinroth	Schmutzig Violettroth	Grüngrau
Acetyl-m-phenylendiamin	Rothbraun	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Blauroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Gräulichschwarz
Dioxynaphtylaminsulfosäure aus Amidonaphtoldisulfosäure Patent Nr. 53023	Schwarz	Braun	Braun	Violett	Rothviolett	Braun	Kaffeebraun	Grauschwarz
o-Nitranilinsulfosäure	Grauschwarz	Roth	Weinroth	Blauroth	Blau	Carmoisinroth	Roth	Schwärzlich Braunroth
Dinitrodiamidotriphenylmethan	Schwarz mit Kupferglanz	Ponceauroth	Ponceauroth	Weinroth	Violett	Roth	Mattroth	Grauschwarz
p-Chloranilin	Schwarz mit Kupferglanz	Carminroth	Carmoisinroth	Gelbroth	Blauroth	Gelbroth	Carmoisinroth	Kohlschwarz
Bromxylidin $\underset{1}{CH_3}\,\underset{3}{CH_3}\,\underset{4}{NH_2}\,\underset{5}{Br}$	Rothbraun	Carmoisinroth	Carminroth	Weinroth	Violettroth	Blauroth	Carminroth	Violettschwarz
m-Mononitrobenzidin	Grünschwarz mit Kupferglanz	Violettroth	Violettroth	Weinroth	Blau	Violettroth	Rothviolett	Schwarzgrün
m-Dinitrobenzidin	Grünschwarz	Blauroth	Blauroth	Weinroth	Blau	Blauroth	Schmutzig Grauroth	Grün
Diamidodiphenylmethandisulfosäure	Schwarz	Roth	Roth	Roth	Rothviolett	Blauroth	Schmutzig Roth	Grau
α-Naphtylaminnitrosulfosäure	Schwarz	Carmoisinroth	Roth	Blauroth	Blau	Carmoisinroth	Roth	Braunschwarz
Nitro-β-Naphtylamin	Schwarz mit Kupferglanz	Roth	Roth	Weinroth	Blauviolett	Roth	Tiefroth	Kohlschwarz
Dehydrothiotoluidinsulfosäure	Grauroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Indigoblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Bläulich Grauschwarz
Amidophenolsulfosäure	Schwarz	Carminroth	Fuchsinroth	Gelbroth	Blauroth	Fuchsinroth	Klares Carminroth	Grünschwarz

Beispiel: 11,45 Thle. Mononitrobenzidin oder 13,7 Thle. Dinitrobenzidin werden auf gewöhnliche Weise diazotirt. Die entstandenen Tetrazoverbindungen lässt man in eine ca. 15- bis 20 proc. Lösung von 40 Thln. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron und 15 bis 20 Thln. Soda einlaufen. Die Combination tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendigt. Der Farbstoff fällt zum Theil krystallinisch aus und wird nach bekanntem Verfahren gewonnen und gereinigt.

Die charakteristischen Eigenschaften der neuen Farbstoffe sind in vorstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindungen nachbenannter Basen mit der im Hauptpatente bezeichneten Dioxynaphtalindisulfosäure combinirt:

Dichloramidophenol (Azarin-S-Base),
Acetyl-m-phenylendiamin,
Dioxynaphtylaminmonosulfosäure aus der Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023,
o-Nitranilinsulfosäure (aus Acetylanilinsulfosäure),
Dinitrodiamidotriphenylmethan (aus Diamidotriphenolmethan),
p-Chloranilin,
Bromxylidin, $\underset{1}{CH_3}\ \underset{3}{CH_3}\ \underset{4}{NH_2}\ \underset{5}{Br}$,
m-Mononitrobenzidin }
m-Dinitrobenzidin } Täuber, Ber. 23, 794,
Diamidodiphenylmethandisulfosäure (aus Diamidodiphenylmethan),
α-Naphtylaminnitrososulfosäure (aus α-Naphtylaminmonosulfosäure),
Nitro-β-naphtylamin (aus β-Naphtylamin),
Dehydrothiotoluidinsulfosäure,
Amidophenolsulfosäure, $\underset{1}{OH}\ \underset{2}{SO_3H}\ \underset{4}{NH_2}$.

Nr. 77625. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Trisazofarbstoffes für ungebeizte Baumwolle.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 24. October 1893.

In der Patentschrift Nr. 64398 sind directfärbende Trisazofarbstoffe beschrieben, welche in der Weise dargestellt werden, dass das aus 1 Mol. Benzidin (bezw. Tolidin etc.) und 1 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehende Zwischenproduct nochmals diazotirt und die erhaltene Tetrazoverbindung mit 2 Mol. gewisser Naphtol- bezw. Naphtylaminsulfosäuren combinirt wird.

Wenn man nun das vorgenannte wiederdiazotirte Zwischenproduct anstatt mit den in der Patentschrift Nr. 64398 erwähnten Sulfosäuren

mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt, so entsteht ein in Wasser unlösliches Product, welches daher zum Färben ungeeignet ist.

Es wurde nun gefunden, dass man aus diesem Product einen werthvollen Farbstoff erhält, wenn man das vorerwähnte Combinationsproduct sulfurirt.

Die Sulfurirung bietet an und für sich überdies noch ein überraschendes Resultat; erfahrungsgemäss liefern die unlöslichen bezw. schwer löslichen Tetrazofarbstoffe aus Benzidin bei der Sulfurirung keine einheitlichen Producte, sondern wenig brauchbare Farbstoffe, die namentlich den Charakter als substantive Farben entweder völlig oder doch zum grössten Theil eingebüsst haben.

Das oben genannte Product jedoch geht durch Sulfurirung in einen einheitlichen, leicht löslichen, durch ganz ausserordentliche Affinität zur Baumwollfaser ausgezeichneten Farbstoff über; er liefert auf ungebeizter Baumwolle direct blauschwarze Töne von solcher Intensität, wie man sie bisher nur durch Diazotiren gewisser Farbstoffe auf der Faser und darauf folgendes Entwickeln mittelst gewisser Amine oder Phenole erhalten konnte.

Diese Thatsache dürfte auf den Umstand zurückzuführen sein, dass unter den angegebenen Sulfurirungsbedingungen die Sulfogruppe nicht, wie zu erwarten stand, in den Benzidinrest eintritt, sondern in den Rest der γ-Amidonaphtolsulfosäure.

1 Theil des gut getrockneten Combinationsproductes:

$$\text{Tolidin}<\begin{matrix}\gamma\text{-Amidonaphtolmonosulfosäure-m-Toluylendiamin}\\ \text{m-Toluylendiamin}\end{matrix}$$

wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt eingetragen; die Sulfurirung vollzieht sich ohne äussere Wärmezufuhr sehr leicht; sobald eine Probe in verdünnter Sodalösung klar löslich ist, wird auf Eiswasser gegossen, abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen; der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird in heisser Sodalösung aufgenommen und der Farbstoff alsdann aus der Farbstofflösung mittelst Kochsalz niedergeschlagen.

Er färbt ungebeizte Baumwolle im seifen- oder salzhaltigem Bade violettschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen directfärbenden Trisazofarbstoffes aus dem Combinationsproduct, welches durch Einwirkung des wiederdiazotirten Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure auf 2 Mol. m-Toluylendiamin entsteht, darin bestehend, dass man dasselbe durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur weiter sulfurirt und das so erhaltene Sulfurirungsproduct in ein lösliches Alkalisalz überführt.

Nr. 77703. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

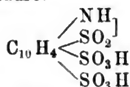
Zusatz zum Patente Nr. 62368 vom 13. November 1890.

Vom 22. Februar 1893.

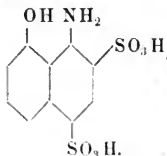
Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 62368 entstehen werthvolle rothe, violette bis blaue Azofarbstoffe, wenn die Diazoverbindungen von Aminen bezw. substituirten Aminen mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combinirt werden.

An Stelle der letztgenannten Säure lässt sich auch die isomere $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verwenden.

Letztgenannte Säure entsteht, wenn man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt und die so gebildete Naphtsultamdisulfosäure:



bezw. deren Salze mit Alkalien verschmilzt. Beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich das saure Natronsalz der gebildeten Amidonaphtoldisulfosäure ab, welches aus concentrirter wässeriger Lösung in weissen verfilzten Nädelchen erhalten wird. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, kann aber mittelst Kochsalz ausgesalzen werden. In wässeriger Lösung desselben ruft wenig Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung hervor, welche auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet. Chlorkalk erzeugt in der wässerigen Lösung eine wenig charakteristische Gelbfärbung. Die verdünnten alkalischen Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Die Säure in saurer Lösung mit Nitrit behandelt, liefert eine braunrothe Lösung, aus welcher sich eine ebenso gefärbte Diazoverbindung aussalzen lässt. Letztere kann in saurer (z. B. essigsaurer) Lösung, nicht aber in alkalischer gekuppelt werden. Beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit starker Natronlauge auf Temperaturen über 250° wird die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wobei sich $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure (Dioxynaphtalindisulfosäure S) bildet. Daraus folgt, dass die in dem vorliegenden Verfahren benutzte Amidonaphtoldisulfosäure die folgende Constitution besitzt:



Das Verfahren zur Darstellung der Azofarbstoffe aus obiger $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt in analoger Weise, wie es in der Patentschrift Nr. 62368 beschrieben ist. Man kann auch hier die Kuppelung mit den Diazoverbindungen in alkalischer oder essigsaurer Lösung vornehmen.

Beispiel:

Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Natriumnitrit erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid lässt man in eine eiskalte, mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 36,3 kg des Natronsalzes der obigen Amidonaphtoldisulfosäure einfliessen. Die Farbstoffbildung, welche augenblicklich beginnt, ist nach ca. 24 Stunden beendet

Der Farbstoff wird in üblicher Weise durch Aussalzen, Pressen und Trocknen isolirt. Auf Wolle erzeugt derselbe im sauren Bade ein blaustichiges Roth.

Nimmt man die Kuppelung in schwach essigsaurer Lösung vor, so resultirt der gleiche Farbstoff.

In analoger Weise gelangt man zu den übrigen Farbstoffen, wenn man an Stelle von Diazobenzol die Diazoverbindungen von anderen Aminen bezw. von Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. von Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten mit der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäure (in alkalischer oder essigsaurer Lösung) kuppelt.

Die Farbstoffe sind hinsichtlich ihres Egalisirungsvermögens und ihrer Alkaliechtheit den Farbstoffen des Patentes Nr. 62368 noch überlegen. Die umstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten, aus der genannten Amidonaphtoldisulfosäure durch Kuppeln in alkalischer bezw. schwach essigsaurer Lösung gewonnenen Monoazofarbstoffe unter Beifügung der entsprechenden Nuancen, welche von den betreffenden Farbstoffen auf Wolle in saurem Bade erzeugt werden.

Die obige $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure zeigt beim Kuppeln mit Diazoverbindungen in salzsaurer Lösung insofern ein eigenthümliches Verhalten, als gewisse Diazoverbindungen (z. B. Diazobenzol) sich nur schwer oder überhaupt nicht kuppeln lassen, während andere Diazoproducte (z. B. diejenigen aus Nitranilinen, Sulfanilsäure etc.) zwar Farbstoffe liefern, wobei aber die Farbstoffbildung in der Weise stattfindet, dass aus dem Amidonaphtoldisulfosäuremolecül eine Sulfogruppe durch den Azorest verdrängt wird; da die in letzterem Falle entstehenden Farbstoffe sich nicht weiter diazotiren lassen, so scheint beim Kuppeln in salzsaurer Lösung der Azorest in die β_1-Stellung des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäuremolecüls unter Verdrängung der darin befindlichen Sulfogruppe einzutreten.

1.	Diazot. Anilin		+ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	blauroth
2.	„	o-Toluidin		„
3.	„	p-Toluidin		„
4.	„	m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$)		„
5.	„	m-Nitranilin		roth
6.	„	Nitro-o-toluidin		bräunlichroth
7.	„	p-Amidophenol		blauroth
8.	„	o-Anisidin		„
9.	„	p-Phenylendiamin (eins. diazot.)		violett
10.	„	p-Sulfanilsäure		blauroth
11.	„	p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$)		„
12.	„	m-Amidobenzoësäure		„
13.	„	p-Amidosalicylsäure		rothviolett
14.	„	α-Naphtylamin		„
15.	„	β-Naphtylamin		blauroth
16.	„	$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol		graublau
17.	„	$\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther		blau
18.	„	α_1-Amido-β_1 naphtoläther-β_3-monosulfosäure		„
19.	„	α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure		rothviolett
20.	„	β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure		blauroth
21.	„	Amidoazobenzol		rothviolett
22.	„	Amidoazotoluol		violett
23.	„	Amidoazobenzolmonosulfosäure		rothviolett
24.	„	Amidoazotoluolmonosulfosäure		violett
25.	„	o-Anisidin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + o-Anisidin)		blau
26.	„	α-Amidonaphtalin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + α-Naphtylamin)		grünlichblau
27.	„	α_1-Amidonaphtalin-β_4-sulfosäure-azo-naphtalin (aus diazot. α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure)		blaugrün

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 62368 zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe, darin bestend, dass man an Stelle der dort benutzten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure hier die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure mit den Diazoderivaten der nachstehenden Amidoverbindungen in alkalischer oder schwach essigsaurer Lösung combinirt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$), m-Nitranilin, Nitro-o-toluidin, p-Amidophenol, o-Anisidin, p-Phenylendiamin (einseitig diazotirt), p-Sulfanilsäure, p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$), m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther, α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, o-Anisidin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazotirter p-Sulfanilsäure + o-Anisidin), α-Amidonaphtalin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazotirter p-Sulfanilsäure + α-Naphtylamin), α_1-Amidonaphtalin-β_4-sulfosäure-azonaphtalin (aus diazotirter α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure).

Nr. 77804. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Hexazofarbstoffen aus Triamidobenzanilid.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 14. April 1893.

Das in der Patentschrift Nr. 68237 erwähnte Triamidobenzanilid vom Schmelzpunkte 182°, welches durch Nitriren des Benzanilids in schwefelsaurer Lösung mit 3 Mol. Salpetersäure und vorsichtiges Reduciren des so entstandenen Trinitroproductes erhalten wird, lässt sich trotz seiner zwei in Metastellung befindlichen Amidogruppen (Hübner, Ber. 10, 1708) glatt diazotiren, wobei auf je 1 Mol. der Base 3 Mol. Nitrit verbraucht werden. Die so gewonnene Hexazoverbindung scheidet sich aus concentrirten wässerigen Lösungen in kurzen Nadeln ab. Durch Combination dieses Körpers mit α-Naphtylamin oder den α-Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$ entstehen Amidoazoverbindungen, welche, in saurer Lösung weiter diazotirt und mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer oder neutraler bezw. schwach saurer Lösung gekuppelt, Farbstoffe von hervorragender Bedeutung liefern.

Diese Farbstoffe färben Wolle in schwach saurem Bade violett bis schwarzgrün. Sie zeichnen sich vor allen anderen schwarzen Wollfarbstoffen durch bedeutende Farbstärke aus. Bereits mit 2 bis 3 Proc. Farbstoff wird ein tiefes Schwarz erzielt. Zudem sind die Färbungen wasch-, walk- und lichtecht. Die Darstellung der Farbstoffe geschieht z. B. in folgender Weise:

I. 24,2 kg Triamidobenzanilid werden in 1000 Liter Wasser und 84 kg concentrirter Salzsäure gelöst und bei 0 bis 5° mit 21 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene Lösung giesst man in eine solche von 54 kg salzsaurem α-Naphtylamin, versetzt mit 90 kg krystallisirtem essigsaurem Natrium und lässt 24 Stunden stehen. Die nach dieser Zeit abgeschiedene Amidoazoverbindung wird abfiltrirt, in 5000 Liter Wasser eingerührt, mit 84 kg Salzsäure versetzt und mit 21 kg Nitrit diazotirt. Das erhaltene Product lässt man zu einer wässerigen Lösung von 140 kg β-Naphtoldisulfosäure R und 50 kg Soda fliessen und 24 Stunden stehen. Der Farbstoff wird durch wenig Kochsalz vollständig gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade tiefviolett.

Wird in diesem Beispiele die β-Naphtoldisulfosäure R durch 80 kg α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure ersetzt, so erzielt man einen Farbstoff, der Wolle tiefbraun färbt. Bei Anwendung von α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure an Stelle von α-Naphtylamin in Mittelstellung erhält man durch weitere Combination mit R-Salz ein rothstichigeres Violett, durch Combination mit α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure ein gelbstichigeres Braun.

II. Die nach I. dargestellte Amidoazoverbindung aus 24,2 kg

Triamidobenzanilid und 54 kg salzsaurem α-Naphtylamin wird, wie dort, weiter diazotirt und in eine wässerige Lösung von 105 kg $\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-$\beta_2\beta_3$-naphtalindisulfosäure und 50 kg Soda gegossen. Nach etwa 24 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet, man kocht auf und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle tief blauschwarz. Wird das α-Naphtylamin durch 75 kg α_1-Naphtylamin-β_4- bezw. -β_3-sulfosäure ersetzt, so erhält man einen etwas rothstichigeren Farbstoff.

III. Wird die nach I. dargestellte Amidoazoverbindung ebenso diazotirt und mit 105 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H gekuppelt, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle tiefschwarz färbt. Wird die Amidonaphtoldisulfosäure H durch 82 kg Amidonaphtolmonosulfosäure G ersetzt, so erhält man ein grünstichiges Schwarz.

Ebenso wie in alkalischer Lösung kann man auch in neutraler bezw. essigsaurer Lösung kuppeln. Beim Ersatz des α-Naphtylamins durch 75 kg α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure erhält man violettschwarz färbende Producte.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung Wolle violett bis schwarz färbender Hexazofarbstoffe, darin bestehend, dass die durch Combination von Hexazobenzanilid mit α-Naphtylamin oder den α-Naphtylaminsulfosäuren ($\alpha_1\beta_3$) oder ($\alpha_1\beta_4$) oder einem Gemische dieser Säuren entstehenden Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer oder saurer bezw. neutraler Lösung gekuppelt werden.

Nr. 78006. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidotriazinen aus Chrysoidinen durch Aldehyde.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 76491 vom 17. October 1893.

Vom 21. Februar 1894.

In dem Patente Nr. 76491 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung einer neuen, als „Amidotriazine“ bezeichneten Körperclasse durch Einwirkung von Aldehyden auf Chrysoidine.

Bei weiterer Ausbildung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, dass auch diejenigen Chrysoidine, welche aus Diaminen oder deren Sulfosäuren und Metadiaminen entstehen, zur Bildung von Condensationsproducten mit Benzaldehyd befähigt sind; in diesen Producten kann gemäss ihrer Bildung der Triazinring alsdann zweimal vorhanden sein.

Die Darstellung solcher Producte soll an einigen Beispielen erläutert werden.

Beispiel: 21,1 kg des Combinationsproductes aus Tetrazodiphenyl und m-Phenylendiamin werden mit 11 kg Benzaldehyd, 22 kg concentrirter Salzsäure und 50 kg Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt,



bis Lösung eingetreten ist; dann wird in Wasser gegossen, von etwas Ungelöstem abfiltrirt und durch Sodazusatz gefällt.

Die Base ist ein hellgraues Pulver, deren Salze in Wasser leicht löslich sind.

Die freie Base löst sich leicht in Eisessig, weniger in Alkohol, Aether oder Benzol; aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln scheidet sie sich in undeutlichen körnerartigen Krystallen aus; durch Einwirkung von Nitrit entsteht eine Tetrazoverbindung, welche in Wasser schwer löslich ist und sich in gelben Flocken ausscheidet.

An Stelle des Combinationsproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. Metadiamin kann man auch diejenigen gemischten Farbstoffe anwenden, in welchen eine Tetrazoverbindung mit 1 Mol. eines Metadiamins und 1 Mol. eines anderen Componenten verbunden ist; z. B.:

23,3 kg des Combinationsproductes aus Benzidin, Salicylsäure und m-Toluylendiamin werden mit 18 kg Salzsäure, 50 kg Eisessig, 6 kg Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt. Die Einwirkung geht etwas langsamer von Statten, weshalb längere Zeit zu ihrer Beendigung erforderlich ist. Die Reactionsmasse wird dann in Wasser gegossen; aus der vom Ungelösten abfiltrirten Lösung des Condensationsproductes wird das letztere durch Zusatz von Soda als gelber Niederschlag ausgefällt.

Das Triazin ist löslich in verdünnten Säuren und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen gefällt; es ist leicht löslich in Eisessig oder Alkohol, weniger leicht in Benzol und nur wenig löslich in Aether, aus dem es in schlecht ausgebildeten körnigen Krystallen erhalten werden kann. Die Diazoverbindung ist ein schwer löslicher gelber Niederschlag.

Es können weiterhin diejenigen Chrysoidine, welche sich aus den Tetrazoverbindungen von Naphtylendiamin oder deren Sulfosäuren und Metadiaminen darstellen lassen, durch Einwirkung von Benzaldehyd in Amidotriazine übergeführt werden; z. B:

29,2 kg des aus $\beta_1\,\beta_4$-Naphtylendiaminsulfosäure und m-Toluylendiamin erhaltenen Amidoazokörpers werden mit 11 kg Benzaldehyd, etwas Essigsäure und 36 kg Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Farbstoff verschwunden ist; man lässt erkalten, die Masse erstarrt hierbei zu einem Brei, den man durch Filtriren von der Mutterlauge trennt.

Das erhaltene Condensationsproduct ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkalien; aus den letztgenannten Lösungen fällt auf Zusatz von Kochsalz das Alkalisalz aus.

Es ist in Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig nur sehr wenig löslich; bei Einwirkung von Nitrit bildet sich eine fast unlösliche, dunkelgelb gefärbte Tetrazoverbindung.

An Stelle des Benzaldehyd können auch andere Aldehyde der Fettreihe, sowie der aromatischen Reihe zur Darstellung von Amido-

triazinen Verwendung finden, wie dies an folgenden Beispielen gezeigt werden soll.

45 kg des Combinationsproductes aus Tetrazoditolyl und 2 Mol. m-Phenylendiamin werden mit 30 kg p-Nitrobenzaldehyd, 50 kg Salzsäure von 20° Bé. und 250 kg Eisessig bei Wasserbadtemperatur ca. 12 Stunden erhitzt. Das Reactionsgemisch wird in viel Wasser gegossen und nun die aufgekochte Lösung vom Ungelösten abfiltrirt; man extrahirt den Rückstand nochmals mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt aus den vereinigten Lösungen das Triazin durch Sodazusatz aus.

In trockenem Zustande stellt das so erhaltene Product ein ziegelrothes Pulver dar, welches sich in verdünnten Mineralsäuren sowie in Eisessig leicht löst; es löst sich ferner ziemlich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether und sehr schwer in Benzol. Bei Einwirkung von Nitrit liefert das Triazin eine schwer lösliche, tieforangeroth gefärbte Tetrazoverbindung.

In ähnlicher Weise wird das entsprechende Amidotriazin aus Acetaldehyd dargestellt, indem man an Stelle der vorstehend angegebenen Menge von p-Nitrobenzaldehyd 12 kg Paraldehyd zur Anwendung bringt und das im Uebrigen wie angegeben hergestellte Gemisch ca. 12 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die weitere Aufarbeitung ist die gleiche, wie bei den im Vorstehenden beschriebenen Triazinen.

Das erhaltene Product ist ziemlich leicht löslich in verdünnten Säuren, das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen flimmernden Krystallblättchen. Die Base selbst löst sich reichlich in Alkohol, weniger in Aether oder Benzol. Die Tetrazoverbindung ist schwer löslich und orange gefärbt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 76491, darin bestehend, dass man an Stelle der dort unter dem Namen „Chrysoidine" verstandenen Producte hier diejenigen Chrysoidine verwendet, welche aus tetrazotirten Diaminen oder deren Sulfosäuren durch Vereinigung mit 2 Mol. m-Diamin oder durch Vereinigung mit 1 Mol. m-Diamin und 1 Mol. eines anderen Componenten entstehen.

Nr. 78162. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Basen.

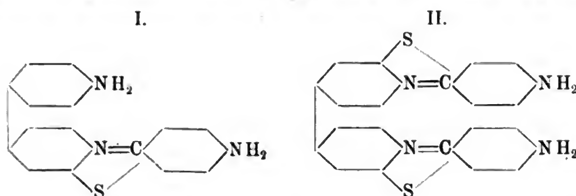
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 4. Februar 1894.

In der französischen Patentschrift Nr. 216086 wird ein Verfahren zur Darstellung einer geschwefelten Base aus p-Toluidin, Anilin und Schwefel beschrieben.

Die Darstellung derartiger gemischter Thiobasen durch Einwirkung von p-Toluidin und Schwefel auf Diamine ist bisher noch nicht bekannt geworden und es konnte zweifelhaft erscheinen, ob hier die Reaction in ähnlichem Sinne verlaufen und zu verwerthbaren Producten führen würde.

Es hat sich gezeigt, dass beim Erhitzen von Benzidin mit Schwefel und p-Toluidin neue geschwefelte Basen von werthvollen Eigenschaften entstehen, und zwar bilden sich je nach der Menge des auf 1 Mol. Benzidin einwirkenden Schwefels und p-Toluidins verschiedene Basen, welchen nach den seitherigen Untersuchungen höchst wahrscheinlich die durch nachstehende Formeln ausgedrückte Constitution zukommt:



Bei der Darstellung dieser Basen kann man die Erhitzung der Componenten bei Ausschluss oder Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels vornehmen, welches in letzterem Falle die Regelung der Temperatur erleichtert.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin, 10,7 kg p-Toluidin, 12,8 kg Schwefel und 30 kg Naphtalin werden bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung zum Sieden erhitzt. Die Schmelze wird in heisser 50 proc. Schwefelsäure aufgenommen; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom Naphtalin getrennt und in Wasser gegossen, wobei sich das Sulfat der Base I. als citronengelber Niederschlag ausscheidet; derselbe wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. In trockenem Zustande bildet derselbe ein braungelb gefärbtes Pulver.

Beispiel II.

Zur Darstellung der Base II. verfährt man in derselben Weise, nur mit dem Unterschiede, dass auf 18,4 kg Benzidin hier 21,4 kg p-Toluidin, 25,6 kg Schwefel und 40 kg Naphtalin zur Anwendung gelangen.

Die aus den nach Beispiel I. und II. erhaltenen Sulfaten dargestellten freien Basen sind in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich; sie lösen sich in Alkohol oder in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz,

in Benzol mit blaugrüner Fluorescenz; die Lösung von Base II. in Benzol fluorescirt etwas schwächer als die der Base I.

Schlämmt man die oben beschriebenen Sulfate der beiden neuen Basen mit Wasser und Salzsäure an und fügt eine Nitritlösung zu, so entsteht in beiden Fällen eine klare, gelb gefärbte Lösung des Diazotirungsproductes. Bei darauf folgender Einwirkung derselben auf Naphtolsulfosäuren entstehen jedoch Farbstoffe verschiedener Nuancen. Durch Abänderung der in obigen Beispielen genannten Mengenverhältnisse der anzuwendenden Substanzen kann man selbstverständlich zu Gemengen der Basen I. und II. von wechselndem Gehalt gelangen.

Die Basen I. und II. sollen für sich oder in der Form der direct erhältlichen Gemenge zur Farbstoffdarstellung Verwendung finden.

Dass die vorstehend beschriebenen Basen einheitliche Producte und nicht etwa Gemenge der in den erloschenen Patentschriften Nr. 35790 und Nr. 38795 beschriebenen Thiokörper sind, ergiebt sich aus Folgendem:

Thiobenzidin (erloschenes Patent Nr. 38795) löst sich im Gegensatz zu den vorgenannten Basen I. und II. mit grünlich grauer Farbe in Alkohol; diese Lösung fluorescirt nicht; beim Diazotiren liefert es ferner eine mit bräunlicher Farbe lösliche Diazoverbindung. Das Sulfat des Thiobenzidins ist schwerer löslich und in 50 proc. Schwefelsäure so gut wie unlöslich, während, wie die vorgeschriebene Darstellungsweise der Base I. und II. zeigt, die letzteren in 50 proc. Schwefelsäure leicht löslich sind.

Das Thio-p-toluidin (erloschenes Patent Nr. 35790) unterscheidet sich von den neuen Basen I. und II. durch seine ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit, welche den Producten des vorliegenden Patentes fehlt; ausserdem zeigen die Basen I. und II. einen oberhalb 230° liegenden Schmelzpunkt, während das Thio-p-toluidin des Patentes Nr. 35790 bei 175°, Dehydrothiotoluidin bei 191° schmilzt.

Noch prägnanter sind die Unterschiede der in Rede stehenden Thiobasen bei der Farbstoffdarstellung mittelst derselben. Der Farbstoff aus dem Thio-p-toluidin des erloschenen Patentes Nr. 35790 und β_1-Naphtol-α_4-monosulfosäure ist ausserordentlich schwer löslich, färbt ungebeizte Baumwolle schwach gelbroth an und zieht schlecht; der entsprechende Farbstoff aus Thiobenzidin ist leicht löslich, färbt Baumwolle schwach violett und zieht gleichfalls schlecht. Im Gegensatze hierzu sind die entsprechenden Farbstoffe aus den hier beschriebenen Thiokörpern leicht löslich, färben ungebeizte Baumwolle kräftig blauroth und ziehen gut. Es lassen sich Farbstoffe von gleichen Eigenschaften auch nicht etwa durch Mischen der aus Thio-p-toluidin und Thiobenzidin dargestellten Combinationsproducte erhalten.

Patentanspruch: Das Verfahren der Darstellung schwefelhaltiger Basen durch Erhitzen von Benzidin mit p-Toluidin und Schwefel.

Nr. 78225. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Azokörpern der Naphtalinreihe.

Dr. Martin Lange in Amsterdam.

Vom 28. März 1894.

Die Diazoderivate des Naphtalins sowie deren Sulfosäuren zeigen bei ihrer Einwirkung auf schweflige Säure sowie auf die Salze derselben gegenüber den Diazoverbindungen des Benzols und Toluols ein abweichendes Verhalten.

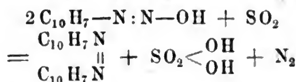
Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzol auf die neutralen Salze der schwefligen Säure die Diazobenzolsulfonsäure ($C_6H_5NNSO_3K$) bezw. deren Salze (E. Fischer, Ann. **190**, 73), während bei Anwendung der sauren Salze der schwefligen Säure durch weitere Reduction dieses Körpers Phenylhydrazinsulfonsäure in secundärer Reaction gebildet wird (Römer, Z. 1871, S. 481).

Lässt man dagegen auf eine salz- oder schwefelsaure Diazobenzollösung freie schweflige Säure einwirken, so wird benzolsulfinsaures Diazobenzol gebildet ($C_6H_5SO_2NNC_6H_5$) (W. Königs, Ber. **10**, 1531, auch H. Limpricht, Ber. **20**, 1238).

Die Entstehung von Azobenzol ist unter diesen Umständen nicht beobachtet worden.

Bezüglich der Bildung von Hydrazinderivaten des Naphtalins erwähnt E. Fischer (Ber. **17**, 372) kurz in einer Fussnote zu seiner Abhandlung, dass man bei Umwandlung der Diazoderivate des Naphtalins in die entsprechenden Hydrazinderivate mittelst schwefligsaurer Salze „schlechte Ausbeuten erhält". Dieser Bemerkung liegt die Thatsache zu Grunde, dass unter diesen Umständen der Hauptsache nach bezw. ausschliesslich die Azoderivate des Naphtalins, möglicher Weise unter intermediärer Bildung von Diazonaphtalinsulfosäuren der Formel $C_{10}H_7NNSO_3H$ entstehen.

Folgende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:



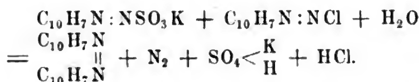
$$2\,C_{10}H_7{-}N{:}N{-}OH + SO_2 = \begin{matrix} C_{10}H_7N \\ \parallel \\ C_{10}H_7N \end{matrix} + SO_2{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + N_2$$

oder



$$C_{10}H_7N{:}NCl + K_2SO_3 = C_{10}H_7N{:}NSO_3K + KCl$$

und



$$C_{10}H_7N{:}NSO_3K + C_{10}H_7N{:}NCl + H_2O = \begin{matrix} C_{10}H_7N \\ \parallel \\ C_{10}H_7N \end{matrix} + N_2 + SO_4{<}\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} + HCl.$$

Diese Reaction geht sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung vor sich und ist auf alle Diazoderivate der Naphtalinreihe anwendbar. Auch wird die Bildung der Azokörper bei geeigneter Operationsweise

durch einen Ueberschuss der schwefligen Säure nicht wesentlich beeinträchtigt. Man kann in der Weise verfahren, dass man die Diazoverbindung in die Lösung der schwefligen Säure einfliessen lässt, oder aber die Sulfitlösung in die Lösung bezw. Suspension der Diazoverbindung bringt. Operirt man wie folgt, so geht die Bildung der Azokörper nahezu quantitativ vor sich.

Beispiel I.

$\alpha\alpha$-Azonaphtalin, identisch mit dem von Nietzki und Goll (Ber. 18, 298 und 3252) beschriebenen Azonaphtalin.

28 kg α-Naphtylamin werden mit 21 kg concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, nach dem Erkalten mit einer wässerigen Lösung von 28 kg concentrirter Schwefelsäure versetzt und in bekannter Weise mit 14 kg Natriumnitrit diazotirt. In die filtrirte Diazonaphtalinlösung lässt man nun, am besten nach vorherigem Zusatz von 60 kg Natriumacetat, eine Lösung von 31 kg technischen Natriumsulfits langsam einlaufen oder leitet einen Strom von schwefliger Säure ein. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung scheidet sich alsdann das $\alpha\alpha$-Azonaphtalin als gelber, flockiger Niederschlag ab und wird nach Beendigung der Reaction und vortheilhaft nach vorherigem Erwärmen auf dem Wasserbade auf einem Filter gesammelt.

Durch Krystallisation aus den von Nietzki und Goll angegebenen Medien erhält man den Körper in kleinen braungelben oder grösseren stahlblauen Krystallen, welche bei ca. 186° (uncorr.) schmelzen und auch die von diesen Autoren beschriebenen Reductionsproducte ergeben.

Beispiel II.

$\beta\beta$-Azonaphtalin.

Wendet man in dem unter I. beschriebenen Verfahren an Stelle von 28 kg α-Naphtylamin die gleiche Menge β-Naphtylamin an und verfährt im Uebrigen wie dort angegeben, so erhält man das $\beta\beta$-Azonaphtalin in etwas heller gelbgefärbten Flocken ausgeschieden. Das $\beta\beta$-Azonaphtalin krystallisirt aus Toluol in grossen braunen Blättern mit violettem Reflex. Es schmilzt bei ca. 203° (uncorr.). Es löst sich leicht in heissem Eisessig, Toluol und Anilin, wenig in Alkohol.

Beispiel III.

$\alpha\alpha$-Azonaphtalindisulfosäure.

48 kg α_1-naphtylamin-α_2-sulfosaures Natron werden unter Zusatz von 70 kg concentrirter Salzsäure in Wasser gelöst und mit 14 kg Nitrit diazotirt, alsdann mit 50 kg Acetat oder 40 kg Soda versetzt. Hierauf lässt man eine Lösung von 31 kg technischen Natriumsulfits langsam einlaufen oder leitet schweflige Säure ein. Die Flüssigkeit

färbt sich gelb, während lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt. Sobald keine Diazonaphtalinsulfosäure mehr vorhanden ist, erwärmt man und filtrirt das schwer lösliche Natronsalz der Azonaphtalindisulfosäure ab. Dasselbe ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen gelben Blättchen.

Beispiel IV.

Ersetzt man in Beispiel III. die 48 kg α-naphtylaminsulfosaures Natron durch die gleiche Menge des Natronsalzes der β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure und verfährt sonst wie dort angegeben, so erhält man die $\beta\beta$-Azonaphtalindisulfosäure in Form ihres Natronsalzes als etwas heller gefärbtes, gelbes, krystallinisches Pulver. Das Natronsalz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in gelben Blättchen.

Die so erhaltenen Azokörper sollen als Vorproducte für die Anilinfarbenfabrikation verwendet werden.

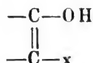
Patentanspruch: Die Darstellung der Azonaphtaline sowie der Azonaphtalinpolysulfosäuren durch Behandeln der Diazonaphtaline bezw. der Diazonaphtalinsulfosäuren mit schwefliger Säure bezw. mit schwefligsauren Salzen.

Nr. 78409. Cl. 8. Verfahren zum Färben von Wolle und Seide mit Orthooxyazofarbstoffen.

Dr. E. Erdmann und Dr. Otto Borgmann in Halle a. S.

Vom 21. October 1893.

Durch die Untersuchungen von Liebermann, Kostanecki, Goldschmidt und Strauss (Ber. **18**, 2146; **20**, 1607, 3133; **22**, 1347; Liebig's Annalen **240**, 245; Bull. de Mulhouse 1888, S. 538) ist nachgewiesen, dass alle diejenigen Farbstoffe auf Metallbeizen ziehen, welche die Gruppe:



enthalten, worin x ein Hydroxyl = OH, ein Carboxyl = COOH oder ein Nitrosyl = NO bedeutet. Dass auch solche Farbstoffe, in denen sich in Orthostellung zu dem Hydroxyl die Azogruppe —N=N— befindet, nach Art der Alizarinfarben mit Schwermetallsalzen fixirt werden können, war bisher nicht bekannt.

Wir haben nun gefunden, dass die aus diazotirten Orthooxyamidoverbindungen erhaltenen gelben bis rothen Wollfarbstoffe durch Metallbeizen in sehr auffallender Weise verändert werden und dabei echte dunklere Nuancen liefern. Man kann, um diese dunkleren Töne zu erzeugen, die Ausfärbungen auf der Faser mit Metallsalzen behandeln oder auch die Orthooxyazofarbstoffe direct auf gebeizte Wolle ausfärben.

Während die direct ohne Beize erhaltenen gelben bis rothen Färbungen lichtunecht, und empfindlich gegen Alkali sind, somit technische Verwendung nicht finden können, zeigen die nach unserem Verfahren durch Beizen erzeugten dunklen Töne grosse Beständigkeit. Näher untersucht haben wir in dieser Richtung die Azofarbstoffe, welche aus Orthoamidophenol, Orthoamidophenolparasulfosäure:



$$ON:NH_2:SO_3H = 1:2:4,$$

Orthoamidophenolparacarbonsäure:



$$OH:NH_2:COOH = 1:2:4,$$

Orthoamidophenoldisulfosäure:



$$OH:NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:2:4:6$$

durch Diazotirung und Combination mit verschiedenen Phenolen, Aminen und deren Sulfo- und Carbonsäuren entstehen.

Die entsprechenden Azofarben aus den genannten verschiedenen Derivaten des Orthoamidophenols unterscheiden sich im Wesentlichen nur hinsichtlich der mit der Zahl der sauren Gruppen zunehmenden Löslichkeit, während die Nuance sich dabei wenig ändert. Dagegen ist ausser der zweiten Componente die Natur des Beizmittels von Einfluss. Die dunkelsten Farben erhält man mit Chromoxyd- oder Eisenoxydulsalzen. Eisenoxydsalze geben etwas weniger dunkle, mehr oliveartige Nuancen, Nickel- und Kupfersalze hellere, gegen Alkali weniger beständige Färbungen; Kobaltnitrat giebt ähnliche Nuancen wie Chromfluorid oder Kaliumdichromat. Die werthvollsten Farbentöne erzielt man mittelst Chrombeizen, wie dies in der nachfolgenden Tabelle an einigen Beispielen angegeben ist.

Farbstoff aus		Nuance auf chromgebeizter Wolle
o-Amidophenol + Resorcin		bordeaux
o-Amidophenol + Schäffer's Säure		braunviolett
o-Amidophenolmonosulfosäure-azo-	Resorcin	gelblichbordeaux
	α-Naphtol-α-monosulfosäure N W	dunkelrothviolett
	β-Naphtol	braunviolett
	β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer	braunviolett
	α-Naphtylamin	rothbraun
	β-Naphtylamin	gelblichbraun
	γ-Amidonaphtolmonosulfosäure	schwarzviolett
	1.8-Amidonaphtolsulfosäure (erhalten durch Verschmelzen der Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 40571)	dunkelblau
	m-Phenylendiamin	braun
	Diphenyl-m-phenylendiamin	tiefbraun
	β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216°)	dunkelrothviolett
	2.7-Dioxynaphtalin	dunkelviolett
o-Amidophenoldisulfosäure-azo-β-Naphtol		braunviolett
o-Amidophenoldisulfosäure-azo-α-Naphtylamin		braun

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von säure- und alkaliechten Beizenfärbungen auf Wolle und Seide, darin bestehend, dass man diejenigen Orthooxyazofarbstoffe, welche aus diazotirtem Orthoamidophenol bezw. diazotirten Sulfosäuren oder Carbonsäuren des o-Amidophenols entstehen, auf der Faser mit Metallbeizen behandelt oder auf mit Metallbeizen gebeizte animalische Faser auffärbt.

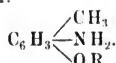
Nr. 78493. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus Amidokresoläthern durch aromatische Diazocarbonsäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 17. September 1896.

Werthvolle Azofarbstoffe entstehen, wenn die Diazoverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren mit gewissen Amidokresoläthern combinirt werden.

Zur Herstellung solcher Farbstoffcombinationen eignen sich besonders die vom o-Amido-p-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1:2:4$) und m-Amido-p-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1:3:4$) sich ableitenden Aether von der allgemeinen Formel:



Der technische Werth dieser Farbstoffe besteht darin, dass dieselben sich vortheilhaft als Wollfarbstoffe besonders unter Verwendung metallischer Beizen benutzen lassen, gleichzeitig aber auch für Druckereizwecke unter Verwendung der in den Patenten Nr. 68529 und 69445 beschriebenen Verfahren geeignet sind, da sie sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser (mittelst metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen bezw. Phenolen kuppeln lassen.

Beispiel für die Herstellung dieser Amidokresolätherfarbstoffe:

Farbstoff aus diazotirter m-Amidobenzoësäure + m-Amido-p-kresoläthyläther.

Zu einer Auflösung von 1,37 kg m-Amidobenzoësäure in 3,6 kg Salzsäure (20 Proc.) und 40 Liter Wasser setzt man in der Kälte eine wässerige Auflösung von 0,69 kg Natriumnitrit hinzu. Sobald die Diazotirung beendet ist, giesst man in eine Lösung von 1,9 kg salzsaurem m-Amido-p-kresoläthyläther in ca. 10 Liter Wasser ein und fügt unter Umrühren etwa 7 kg essigsaures Natron in concentrirter wässeriger Lösung nach. Hierauf erwärmt man kurze Zeit auf 35 bis 40°, lässt einen Tag stehen und filtrirt den fertig gebildeten Farbstoff ab, welcher zweckmässig durch Umlösen gereinigt wird.

Derselbe färbt chromgebeizte Wolle gelb und erzeugt auf chromirter Baumwolle beim Drucken ein Gelb, welches beim auf einander folgenden

Behandeln des bedruckten Stoffes mit einem schwach sauren Nitritbade und einer alkalischen β-Naphtollösung in ein intensives klares Bordeauxroth übergeht.

Ersetzt man einerseits die in obigem Beispiele benutzte m-Amidobenzoësäure durch die isomeren Säuren oder durch die entsprechenden Gewichtsmengen von Amidooxycarbonsäuren (wie o- oder p-Amidosalicylsäure, Amidokresolcarbonsäure) oder von Amidoalkyloxycarbonsäuren (wie Amidoanissäure, Amido-p-äthoxybenzoësäure) bezw. von Amidonaphtalsäure oder von Sulfoderivaten der genannten Säuren, oder verwendet man andererseits an Stelle des dort benutzten m-Amido-p-kresoläthyläthers den isomeren o-Amido-p-kresoläthyläther und kuppelt diesen bezw. die Homologen beider Aether mit den Diazoverbindungen der oben genannten Säuren, so resultiren die analogen Monoazofarbstoffe.

Dieselben liefern beim Drucken auf Baumwolle mittelst Chrom vorwiegend gelbe, gelbrothe, bordeauxrothe bis braune Nuancen, welche im Allgemeinen den auf chromirter Wolle erhaltenen entsprechen.

Farbstoff aus	+ o-Amido-p-kresol-äthyläther	+ m-Amido-p-kresol-äthyläther
Diazotirte m-Amidobenzoësäure	orangegelb	gelb
„ p-Amidosalicylsäure	braun	grünlichgelb
„ Amido-p-äthoxybenzoësäure	gelbroth	gelb
„ Amidosulfobenzoësäure	gelb	röthlichgelb
„ Amidosulfosalicylsäure	bordeauxroth	braun

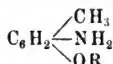
Behufs Charakteristik der in obiger Weise erhältlichen Farbstoffe sind in vorstehender Tabelle die Nuancen zusammengestellt, welche beim Drucken mit chromhaltigen Pasten einiger typischer Vertreter dieser Farbstoffreihe erhalten werden.

Wird die mit den obigen Farbstoffen bedruckte Baumwolle nach einander mit sauren Nitritbädern und dann z. B. mit einer alkalischen β-Naphtollösung behandelt, so erhält man hauptsächlich rothe bis violette intensive Nuancen, die durch Echtheit besonders ausgezeichnet sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, welche sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser (mittelst metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppeln lassen, darin bestehend, dass man die vom o-Amido-p-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4$) bezw.

m-Amido-p-kresol ($CH_3:NH_2:OH = 1:3:4$) sich ableitenden Aether der allgemeinen Formel:



mit den Diazoverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren, Amidooxycarbonsäuren, Amidoalkyloxycarbonsäuren bezw. von Sulfoderivaten der genannten Amidosäuren combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, Amido-p-äthoxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Aethyliren, Nitriren und Reduciren), Amidosulfobenzoësäure (aus Benzoësäure durch auf einander folgendes Sulfiren, Nitriren und Reduciren) bezw. Amidosulfosalicylsäure (aus Salicylsäure durch auf einander folgendes Sulfiren, Nitriren und Reduciren) diazotirt und mit o-Amido-p-kresoläthyläther ($CH_3:NH_2:OC_2H_5 = 1:2:4$) bezw. m-Amido-p-kresoläthyläther ($CH_3:NH_2:OC_2H_5 = 1:3:4$) combinirt.

Nr. 78552. Cl. 8. Neuerung im Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 53799 vom 1. April 1890.

Vom 2. August 1892.

Im Hauptpatente und in dem ersten Zusatze Nr. 59523 haben wir gezeigt, dass sich die substantiven Azofarbstoffe der Amidonaphtolmonosulfosäure G (oder γ) und der 1:8-Amidonaphtol-β-disulfosäure (aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 oder aus der sogenannten Diamidonaphtalin-α-disulfosäure zu erhalten) auf der Faser weiter diazotiren und mit Phenolen und Aminen zu schwarzen Farbstoffen vereinigen lassen.

Von substantiven Azofarbstoffen lassen sich sowohl die direct durch Combination der Tetrazoverbindungen von Paradiaminen mit den genannten Amidonaphtolsulfosäuren als auch die sogenannten gemischten Azofarbstoffe, welche durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, deren Sulfo- oder Carbonsäuren und 1 Mol. der betreffenden Amidonaphtolsäure entstehen, vortheilhaft verwenden.

Wir haben nun gefunden, dass noch tiefere schwarze Töne auf der Faser erhalten werden, wenn man von denjenigen Azofarbstoffen ausgeht, welche durch Combination der Tetrazoverbindungen von Diaminen zunächst mit 1 oder 2 Mol. α-Naphtylamin oder gewissen Naphtylaminderivaten (Mittelgliedern), Weiterdiazotiren der gebildeten Amidoazoderivate und Vereinigen mit 2 Mol. der oben genannten

Amidonaphtolsulfosäuren oder nur mit 1 Mol. derselben und dann mit 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols entstehen.

Diese Farbstoffe, welche, falls 1 Mol. eines Mittelgliedes zu ihrer Darstellung verwendet wurde, als Trisazofarbstoffe, falls 2 Mol. benutzt wurden, als Tetrakisazofarbstoffe zu bezeichnen sind, werden im Allgemeinen nach dem Verfahren unseres englischen Patentes Nr. 16484 vom Jahre 1887 erhalten (s. auch D. R.-P. Nr. 57912).

Von den Diazoverbindungen der Diamine verwenden wir hier zunächst die Tetrazoverbindungen aus Benzidin, o-Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidoäthoxyphenyltolyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben und Diamidostilbendisulfosäure.

Als Mittelglieder können verwendet werden:

1. α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure β und δ (1.6 und 1.7), α-Amido-β-naphtoläther, die durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren der β-Naphtoläthermonosulfosäure 2.6 und 2.7 entstehenden α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäuren, die Amidonaphtoxylessigsäure, Amidonaphtoxylessigsulfosäure;

2. Amidonaphtole und Amidonaphtolsulfosäuren.

Die Combination der Tetrazoverbindungen mit den unter 1. aufgezählten α-Naphtylaminderivaten erfolgt in saurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, die Vereinigung mit den unter 2. genannten Amidonaphtolen und Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer Lösung.

Es können auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung 1 Mol. oder 2 Mol. der Naphtylaminderivate verwendet werden.

Im ersten Falle braucht man zum Weiterdiazotiren der Amidoazoverbindung 1 Mol. salpetrige Säure, im zweiten Falle 2 Mol.

Die Kuppelung der so entstandenen Diazoverbindungen mit 2 Mol. der Amidonaphtolmonosulfosäure G oder der 1.8-Amido-β-naphtoldisulfosäure geschieht in alkalischer Lösung. Zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe kann man auch 1 Mol. der Tetrazoverbindung zunächst nur mit 1 Mol. der Amidonaphtolsulfosäure und dann mit 1 Mol. eines anderen Phenols, Amins, Amidophenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigen oder umgekehrt die aus 1 Mol. der Diazoverbindungen und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren erhaltenen Zwischenproducte mit den Amidonaphtolsulfosäuren verbinden.

Das Verfahren, um mit Hülfe dieser Azofarbstoffe auf der Faser schwarze Töne zu erzeugen, ist genau dasjenige des Hauptpatentes; als Beispiel diene das folgende:

Mit 0,8 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid durch Vereinigen mit 1 Mol. α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure 1.7, Weiterdiazotiren der gebildeten Amidoazoverbindung und Combiniren mit 2 Mol. 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure (Amidonaphtoldisulfosäure II) entstanden ist, werden in bekannter Weise 10 kg Baumwolle

ausgefärbt. Die blau gefärbte Baumwolle wird in eine Auflösung von 0,2 kg Natriumnitrit in etwa 200 Liter kalten Wassers, welche mit 0,6 kg Salzsäure (20° B.) angesäuert wurde, gebracht und darin gut bewegt.

Nach etwa 10 bis 15 Minuten wird die Baumwolle herausgenommen, gut gespült und in eine Auflösung von 0,4 kg β-Naphtolnatrium gebracht. Die Baumwolle nimmt alsdann eine rein schwarze Färbung an.

Auch bei Anwendung einer Lösung von 0,5 kg α-Naphtolnatrium, 0,5 kg Aethyl-β-naphtylaminchlorhydrat oder Amidonaphtolätherchlorhydrat an Stelle des β-Naphtolnatriums resultirt ein Schwarz.

In gleicher Weise erhält man aus den anderen oben genannten Farbstoffen durch Weiterdiazotiren auf der Faser und Vereinigung mit Naphtolen, Amidonaphtalinderivaten oder Amidonaphtolen bezw. deren Aethern oder auch durch Vereinigen der auf der Faser dargestellten Diazoverbindung mit Phenol, Kresol, Resorcin, Brenzkatechin, Dioxynaphtalinen, Amidophenolen, Amidophenoläthern und anderen Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe oder mit den Sulfosäuren oder Carbonsäuren dieser Verbindungen dunkle, meist rein schwarze Nuancen von grosser Waschechtheit.

Wie wir weiter gefunden haben, lassen sich auch die Dis-, Tris- und Tetrakisazofarbstoffe, welche sich vom p-Phenylendiamin ableiten, vortheilhaft in dem Verfahren des Hauptpatentes verwenden. Diese Azofarbstoffe werden z. B. erhalten, indem man von der Diazoverbindung des Acetylparaphenylendiamins ausgeht und mit derselben folgende Operationen nach einander ausführt:

a) Vereinigen mit einem der oben unter 1. und 2. genannten Mittelglieder, Weiterdiazotiren, Kuppeln mit Amidonaphtolmonosulfosäure G oder 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe;

b) Combiniren mit einem der Mittelglieder, Weiterdiazotiren, Vereinigen mit demselben oder einem anderen Mittelglied, Weiterdiazotiren, Kuppeln mit Amidonaphtolmonosulfosäure G oder 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe;

c) Vereinigen mit einem der unter 1. und 2. genannten Mittelglieder, Abspalten der Acetylgruppe, Weiterdiazotiren der erhaltenen Diamidoazoverbindung und Combiniren mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure oder 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure oder nur mit 1 Mol. dieser Säuren und dann mit 1 Mol. eines anderen Phenols, Amins, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren;

d) Combiniren mit Phenolen, deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren, Abspalten der Acetylgruppe, Weiterdiazotiren und Vereinigen mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure oder 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure;

e) Combiniren mit Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, Abspalten der Acetylgruppe, Weiterdiazotiren, Vereinigen mit 1 Mol.

eines der unter 1. oder 2. genannten Mittelglieder, Weiterdiazotiren und Kuppeln mit γ-Amidonaphtolsulfosäure oder 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure.

Diese vom p-Phenylendiamin abstammenden Farbstoffe können in analoger Weise auch aus dem p-Nitranilin dargestellt werden. Es muss nur immer dann, wenn bei Verwendung von Acetyl-p-phenylendiamin die Acetylgruppe abgespalten wird, bei Benutzung von p-Nitranilin die Nitrogruppe mit Hülfe von Schwefelammonium oder analogen gelinden Reductionsmitteln zur Amidogruppe reducirt werden. Färbt man mit diesen Farbstoffen die Baumwolle aus, diazotirt sie auf der Faser und vereinigt sie mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, so erhält man im Allgemeinen braunschwarze, blauschwarze, violettschwarze und grünschwarze Nuancen, welche sich durch eine hervorragende Echtheit gegen Wäsche und Seife auszeichnen.

Die Kuppelung der auf der Faser erzeugten Diazoverbindungen mit Phenolen (Naphtolen) findet im Allgemeinen in alkalischer Lösung, diejenige mit Aminen in saurer Lösung statt.

Amidophenole und Dioxynaphtaline lassen sich alkalisch und sauer bei Gegenwart von Natriumacetat combiniren.

Das Gleiche gilt für die Sulfo- und Carbonsäuren dieser Phenole und Amine.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 53799 und ersten Zusatzes Nr. 59523 zur Erzeugung von schwarzen Azofarbstoffen auf der Faser unter Verwendung von substantiven Azofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren, darin bestehend, dass man an Stelle der in den genannten Patenten verwendeten Farbstoffe hier diejenigen einfachen bezw. gemischten Polyazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von p-Diaminen und der Amidonaphtolmonosulfosäure G bezw. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure verwendet, in welche noch 1 oder 2 Mol. Naphtylamin bezw. Naphtylaminderivate als Mittelglieder eingeschoben sind.

2. Ausführung des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung folgender p-Diamine:

   Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidoalkyloxyphenyltolyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin (bezw. unter Verwendung von Acetyl-p-phenylendiamin oder Nitranilin)

   und der folgenden Mittelglieder:

   α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure 1.6 oder 1.7, Amidonaphtol, Amidonaphtolmono- oder -disulfosäure,

α-Amido-β-naphtoläther, α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, α-Amido-β-naphtoxylessigsulfosäure.

Nr. 78625. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen unter Verwendung von Oxycarbonsäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 31658 vom 14. Juni 1884.

Vom 18. Mai 1893.

In der Patentschrift Nr. 31658 und in deren Zusätzen ist ein Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Azofarbstoffen mit Hülfe von Oxybenzoësäuren beschrieben.

Es wurde nun gefunden, dass das nach dem Verfahren des Patentes Nr. 44797, dem ersten Zusatze zum Patente Nr. 31658 erhältliche Zwischenproduct aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. Salicylsäure bezw. das entsprechend mit o-, m- oder p-Kresotinsäure gebildete Zwischenproduct sich auch mit der sogenannten Amidophenolsulfosäure III. combiniren lässt, welche nach den bisherigen Anschauungen die Constitution $NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4$ besitzt und welche durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure mittelst Aetzalkalien nach dem Verfahren des Patentes Nr. 74111 erhalten werden kann.

Man gelangt auf diese Weise zu orangefarbenen Azofarbstoffen, welche auf ungebeizte Baumwolle ziehen und sich durch grosse Färbekraft, Seifenbeständigkeit und relative Lichtechtheit auszeichnen. Dabei besitzen sie noch die werthvolle Eigenschaft, sich auch auf Wolle in saurem Bade oder mittelst Chrombeizen fixiren zu lassen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist dem in der Patentschrift Nr. 44797 beschriebenen völlig analog.

Von den Tetrazoverbindungen sind bis jetzt mit Erfolg vorzugsweise die folgenden verwendet worden: die Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidodiphenyloxyd, Diamidoditoluylenoxyd.

Die Kuppelung der Zwischenproducte aus einer dieser Tetrazoverbindungen und einer der genannten Oxycarbonsäuren mit der Amidophenolsulfosäure kann in alkalischer oder saurer Lösung vorgenommen werden.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung verwandelt. Die Lösung des erhaltenen Tetrazodiphenyls lässt man sodann in eine alkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in ca. 500 Liter Wasser einlaufen. Zu dem nach kurzer Zeit in Form eines braunen Niederschlages sich abscheidenden Zwischen-

product giebt man 18,9 kg der durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure erhältlichen Amidophenolsulfosäure (III.) zu, lässt einige Zeit stehen, erwärmt sodann auf ca. 70° und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Filtriren und Pressen.

Wie schon oben gesagt, kann man die Amidophenolsulfosäure mit dem Zwischenproduct auch in saurer, z. B. essigsaurer, Lösung in der bekannten Art und Weise kuppeln. In diesem Falle neutralisirt man nach dem Erwärmen die Reactionsflüssigkeit mit Soda und isolirt dann in üblicher Weise den Farbstoff.

Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Orange.

Zu den analogen Producten gelangt man, wenn man im vorstehenden Beispiel an Stelle der Salicylsäure die äquivalente Menge o-, m- oder p-Kresotinsäure verwendet, oder wenn man die Tetrazoverbindung des Benzidins durch die entsprechende Menge der Tetrazoverbindung eines der anderen oben genannten p-Diamine ersetzt.

Die mit Hülfe von Salicylsäure erhaltenen Farbstoffe besitzen gelbstichig orangefarbene Nuancen, die sich nur wenig von einander unterscheiden.

Die entsprechenden, bei Verwendung von o-, m- und p-Kresotinsäure entstehenden Farbstoffe sind den eben genannten in der Nuance ebenfalls sehr ähnlich.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 44797, darin bestehend, dass man auf die Zwischenproducte, welche durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. einer Benzoloxycarbonsäure entstehen, an Stelle der im Patente Nr. 44797 genannten Componenten hier 1 Mol. der Amidophenolsulfosäure des Patentes Nr. 74111 einwirken lässt.
2. Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen folgender p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl (gemäss Patent Nr. 50983), Diamidodiphenylenoxyd (gemäss Patent Nr. 51570) und Diamidoditoluylenoxyd (gemäss Patent Nr. 54154), sowie der folgenden Oxycarbonsäuren: Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure.

Nr. 78831. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtylendiamin-β_3- bezw. -β_4-sulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 7. Juni 1893.

Werthvolle Disazofarbstoffe der durch Patent Nr. 57857 geschützten Art werden erhalten, wenn die Diazoverbindung der $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtylendiamin-β_3- (bezw. β_4-) sulfosäure des Patentes Nr. 74177 mit einem diazotirbaren Amin verbunden, der gewonnene Körper

unmittelbar wieder diazotirt, mit γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden und schliesslich verseift wird.

Es sind schon früher Farbstoffe in analoger Weise mit Hülfe von Acetnaphtylendiamin und Acetphenylendiamin dargestellt worden. Diese Farbstoffe zeigen jedoch einen vollständig anderen Charakter als diejenigen der vorliegenden Patentschrift. Es sind Baumwollfarbstoffe, die zur Wolle relativ wenig Affinität haben. Auch sind dieselben keineswegs lichtecht. Durch Einführung einer Sulfogruppe in die heteronucleale β-Stellung wird nun die Affinität zur Wollfaser bedeutend erhöht, ohne dass andererseits die baumwollfärbende Eigenschaft der Combinationen verloren geht. Daher können diese neuen Farbkörper sehr vortheilhaft als Farbstoffe für Halbwolle Verwendung finden. Bemerkenswerth ist die hervorragende Lichtechtheit der neuen Combinationen.

Vergleicht man dieselben beispielsweise mit den bisher gebräuchlichen Diazoderivaten der γ-Amidonaphtolsulfosäure, den sogenannten Diaminschwarzfarbstoffen, so ist zunächst bei der directen Baumwollfärbung kein wesentlicher Echtheitsunterschied bemerklich. Sehr stark tritt aber die Ueberlegenheit der neuen Combination hervor, wenn man die Lichtechtheit der auf der Faser erzeugten Entwickelungen vergleicht. Färbt man ein gemischtes, aus Baumwolle und Wolle bestehendes Gewebe mit Diaminschwarz, so wird die Baumwolle zwar schwarz, die Wolle jedoch violett gefärbt. Ein vollständig anderes Resultat ergiebt sich bei Anwendung des neuen Farbstoffes. Wolle und Baumwolle werden von demselben gleichmässig schwarz angefärbt. Die Darstellungsmethode ergiebt sich aus folgendem Beispiel:

30,2 kg $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3-sulfosäure werden mit 7 kg Nitrit und 24 kg Salzsäure diazotirt und mit einer Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 250 Liter Wasser versetzt. Nach Verlauf von 12 Stunden ist die Combination beendet.

Man löst das Product in 500 Liter Wasser und 4 kg Aetznatron, fügt 7 kg Nitrit zur Lösung und lässt diese dann in 36 kg kalt gehaltene, verdünnte Salzsäure einfliessen. Die Diazoverbindung scheidet sich in braunen, sehr schwer löslichen Flocken aus. Bringt man dieselbe in eine alkalisch gehaltene Lösung von 27 kg $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, so tritt sofort Farbstoffbildung ein. Der schwer lösliche, dunkelgefärbte Niederschlag wird abfiltrirt, mit 1000 Liter einer 10 proc. Natronlauge so lange gekocht, bis die rein blaue Farbe einer verdünnten Probe durch Essigsäure nicht mehr verändert wird.

Beim Neutralisiren der Flüssigkeit fällt der Farbstoff aus. Er färbt Wolle und Baumwolle blauschwarz.

Analoge Farbstoffe erhält man, wenn man in diesem Beispiel an Stelle des α-Naphtylamins die $\alpha_1 \beta_3$- oder $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure verwendet.

Folgende Tabelle giebt die Nuancen einzelner Combinationen an:

$\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3-(β_4-)sulfosäure, diazotirt und combinirt mit	wieder diazotirt und combinirt mit γ-Amidonaphtolsulfosäure und verseift
α-Naphtylamin	blauschwarz
$\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	schwarz
$\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	schwarz

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen mit Hülfe der $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3- bezw. -β_4-sulfosäure des Patentes Nr. 74177, darin bestehend, dass diese Säure diazotirt, mit einem Amin der Naphtalinreihe combinirt, wieder diazotirt, mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt und endlich verseift wird.
2. Die Anwendungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die $\alpha_1\alpha_2$-Diazoacetnaphtalid-β_3- bezw. -β_4-sulfosäure mit α-Naphtylamin, $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, nach dem Weiterdiazotiren mit γ-Amidonaphtolsulfosäure kuppelt und die so erhaltenen Producte verseift.

Nr. 78834. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Phenylendiamindisulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 7. Juli 1893.

Von den vier Disulfosäuren des m-Phenylendiamins, deren Existenz die Theorie voraussehen lässt, war bis jetzt nur eine bekannt. Diese von Limpricht, Ber. 8, 290, beschriebene Säure wurde auf einem für die Technik kaum in Betracht kommenden Wege durch andauerndes Kochen von Nitrobenzolsulfosäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure und darauffolgende Reduction der entstandenen Dinitrobenzoldisulfosäure erhalten. Die Sulfurirung des m-Phenylendiamins, welche Post und Hardtung (Ann. 205, 104) ausführten, lieferte diesen, obgleich sie mit rauchender Schwefelsäure bei 170° arbeiteten, nur eine Monosulfosäure. Da, wie bekannt, auch das dem m-Phenylendiamin analoge m-Toluylendiamin beim Sulfuriren nur eine Monosulfosäure liefert, so erschien es zweifelhaft, ob die directe Einführung von zwei Sulfogruppen in das m-Phenylendiamin möglich sein werde.

Es wurde nun gefunden, dass es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen gelingt, aus m-Phenylendiamin und rauchender Schwefelsäure auch eine Disulfosäure darzustellen. Dieselbe erweist sich als verschieden von der Limpricht'schen und ist als Ausgangsmaterial für eine grosse Zahl neuer und werthvoller Farbstoffe verwendbar.

insofern sie sowohl mit Diazoverbindungen combinirt, als auch selbst diazotirt oder tetrazotirt und mit Aminen oder Phenolen zu Azokörpern vereinigt werden kann. Diese Farbstoffe unterscheiden sich in Nuance und sonstigen Eigenschaften sehr wesentlich und vortheilhaft von den entsprechenden Producten aus der m-Phenylendiaminmonosulfosäure.

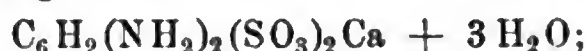
Die Darstellung der m-Phenylendiamindisulfosäure kann mit rauchender Schwefelsäure von den verschiedensten Stärkegraden ausgeführt werden; die Quantität der anzuwendenden rauchenden Säure muss jedoch so bemessen sein, dass auf 1 Mol. m-Phenylendiamin mindestens 2 Mol. freies Schwefelsäureanhydrid kommen. Die Höhe der zur Sulfurirung erforderlichen Temperatur hängt hauptsächlich von der Concentration der rauchenden Schwefelsäure ab und liegt zwischen den Grenzen 70 und 130° C., und zwar so, dass die stärkste Säure die niedrigste, die schwächste Säure die höchste Temperatur erfordert. Bei Anwendung einer, 10 Proc. freies Anhydrid enthaltenden, rauchenden Schwefelsäure ist z. B. auf 120 bis 130° zu erhitzen, bei 50 proc. Säure auf 110 bis 115°, bei 70 proc. Säure genügt schon eine Temperatur von 79 bis 80° C. Je grösser der Ueberschuss an rauchender Säure und je concentrirter dieselbe ist, um so schneller und leichter ist die Sulfurirung zu Ende zu führen, in allen Fällen kann die Beendigung der Reaction daran erkannt werden, dass eine mit der Diazoverbindung des Primulins in alkalischer Lösung combinirte Probe des Sulfurirungsgemisches Baumwolle orangegelb färbt, während eine Beimengung von unverändertem m-Phenylendiamin oder von dessen Monosulfosäure sich durch eine nach Braun neigende Färbung zu erkennen giebt.

Beispiel für die Ausführung des Verfahrens.

1 Gewthl. salzsaures m-Phenylendiamin wird in 5 Gewthln. rauchender Schwefelsäure, 40 Proc. freies Anhydrid enthaltend, unter Kühlung eingetragen; man erhitzt hierauf die Lösung zunächst einige Stunden auf 100° C., steigert dann die Temperatur auf 120° C. und erhält hierbei 6 bis 10 Stunden bezw. so lange, bis eine Probe, in der oben angegebenen Weise geprüft, die Beendigung der Sulfurirung anzeigt. Die Masse wird nun in Eiswasser eingetragen und die Schwefelsäure auf bekannte Weise mittelst Kalkmilch entfernt. Die aus der Lösung des Kalksalzes durch Umsetzen mit kohlensaurem Natron hergestellte Natronsalzlösung kann direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Die freie Disulfosäure lässt sich aus der durch Eindampfen stark concentrirten Lösung ihres Alkali- oder Kalksalzes durch Zusatz überschüssiger Salzsäure, Filtriren und Trocknen des gebildeten Niederschlages gewinnen.

Die neue Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und stellt aus Wasser krystallisirt ein fast farbloses, fein krystallinisches Pulver dar, welches frei von Krystallwasser ist, während

die von Limpricht (a. a. O.) beschriebene Säure leicht lösliche Quadratoctaëder mit 1 Mol. Krystallwasser bildet. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden lassen sich leicht in krystallisirter Form gewinnen; das in grossen Krystallaggregaten krystallisirende Calciumsalz verwittert an der Luft und es hinterbleibt ein luftbeständiges Salz von der Zusammensetzung:



$$C_6H_2(NH_2)_2(SO_3)_2Ca + 3H_2O;$$

das Zinnsalz bildet eine amorphe Masse. Im Gegensatz hierzu konnte von den Salzen der Säure Limpricht's nur das Zinnsalz gewonnen werden, welches weisse Nadeln bildet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von m-Phenylendiamindisulfosäure, darin bestehend, dass m-Phenylendiamin oder ein Salz desselben mit so viel rauchender Schwefelsäure auf 70 bis 130°C. erhitzt wird, dass auf 1 Mol. m-Phenylendiamin mindestens 2 Mol. freies Schwefelsäureanhydrid zur Verwendung gelangen.

Nr. 78874. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.

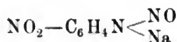
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 22. October 1893.

Bei der Einwirkung von Nitrit auf das p-Nitranilin in saurer Lösung entsteht die Diazoverbindung der genannten Base.

Es hat sich gezeigt, dass diese, ebenso wie andere Körper dieser Classe, unbeständige Diazoverbindung des p-Nitranilins durch Einwirkung von Aetzalkalien in eine äusserst beständige Verbindung übergeführt werden kann, deren Abscheidung besonders bei Anwendung von Natronlauge in Folge ihres grossen Krystallisationsvermögens und ihrer Schwerlöslichkeit in alkalischer Flüssigkeit sehr erleichtert ist.

Der hierbei entstehende, in reinem Wasser leicht lösliche Körper stellt das Natronsalz einer Verbindung dar, welche mit der ursprünglichen Diazoverbindung keine Aehnlichkeit mehr hat und, z. B. in eine alkalische Lösung von β-Naphtol eingetragen, keine Spur eines Farbstoffes bildet. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass in der neuen Substanz das Natronsalz des Nitrosamins von p-Nitranilin — des p-Nitrophenylnitrosamins — vorliegt; es wird nämlich durch Einwirkung von Jodmethyl in das Nitrosamin des Monomethyl-p-nitranilins übergeführt, woraus sich für den in Frage stehenden Körper die Formel



$$NO_2{-}C_6H_4N{<}^{NO}_{Na}$$

ergiebt. In krystallisirtem Zustande enthält der Körper 1 Mol. Krystallwasser. Aus einer wässerigen Lösung dieses Salzes fällt beim Neutra-

lisiren mit Säuren das freie Nitrosamin aus, dessen Beständigkeit jedoch nur eine beschränkte ist.

Diese Eigenschaft der Diazoverbindung des p-Nitranilins, in alkalischer Lösung in ein beständiges Nitrosamin überzugehen, welches nicht mehr die Eigenschaft einer Diazoverbindung zeigt, ist nicht auf das p-Nitranilin allein beschränkt; sie findet sich vielmehr auch bei gewissen anderen aromatischen Amidoverbindungen, indem dieselben durch geeignete Behandlung mit Alkalien in Nitrosamine bezw. deren Salze übergeführt werden können.

Insbesondere eignen sich hierzu solche Verbindungen, deren basischer Charakter durch den Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen oder Halogene oder auch durch gleichzeitigen Eintritt beider abgeschwächt ist. Die Wirkung der genannten Gruppen ist eine verschiedene. So genügt der Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül einer Base, um diese für den vorliegenden Zweck geeignet zu machen, während von den Halogenen deren mehrere hierfür nöthig sind. Zur Herstellung der Nitrosamine können die Diazoverbindungen sowohl in der Form ihrer Salze als auch in der Form ihrer Bromadditionsproducte, der Diazoperbromide, verwendet werden. Die Nitrosamine bezw. die aus denselben darstellbaren Diazoverbindungen sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Beispiel für die Darstellung der Salze.

Die nach bekannter Methode aus 138 Gewthln. p-Nitranilin dargestellte, etwa 10 proc. Lösung des p-Nitrodiazobenzolchlorids wird in 8000 Gewthln. einer heissen Natronlauge, welche etwa 18 Proc. Natronhydrat enthält, unter beständigem Rühren eingetragen. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet beim Erkalten das Natronsalz der neuen Verbindung in gelben Nadeln aus. Man filtrirt und presst und kann durch Umkrystallisiren aus etwa 700 Gewthln. heissen Wassers das Natronsalz des Nitrosamins in wohl ausgebildeten Nadeln erhalten; aus der Mutterlauge kann der in Lösung gebliebene Theil durch Kochsalz vollständig gefällt werden. Wendet man an Stelle von Natronlauge eine Lösung von Kalihydrat an, so scheidet das etwas leichter lösliche, noch schöner krystallisirende Kalisalz aus. In entsprechender Weise lässt sich auch das Barytsalz gewinnen; ebenso kann man auch das Kalksalz durch Anwendung von Kalkmilch erhalten. Für die Darstellung der Erdalkalisalze ist es vortheilhafter, in kalter Flüssigkeit zu arbeiten. Andererseits können die verschiedenen Salze auch durch doppelte Umsetzung aus dem Natronsalz dargestellt werden, dessen wässerige Lösung zu diesem Zwecke mit concentrirten Lösungen der Chloride der betreffenden Metalle versetzt wird.

Für die Praxis ist es nicht nöthig, das Nitrosaminsalz in so schön krystallisirter Form darzustellen, wie es nach obigem Beispiel erhalten wird, da dasselbe auch in krystallinischer Form vollkommen haltbar

ist. Man trägt dann die Lösung der Diazoverbindung in so viel kalte Natronlauge von etwa 24° B. ein, dass zum Schluss noch ein Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, fällt hierauf mit Kochsalz, filtrirt und presst. Die fast augenblicklich erfolgende Vollendung der Umwandlung der Diazoverbindung in das Nitrosamin ist daran zu erkennen, dass die alkalische Lösuug, mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, auch bei längerem Stehen keinen Farbstoff bildet.

Beispiel für die Umwandlung der Diazoperbromide in Nitrosaminsalze.

Das nach bekannter Methode aus 138 Gewthln. p-Nitranilin hergestellte Nitrodiazobenzolperbromid wird in feuchtem Zustande in 8000 Gewthln. einer kalten oder warmen Natronlauge, welche etwa 18 Proc. Natronhydrat enthält, unter beständigem Umrühren eingetragen. Das Perbromid löst sich mit gelber Farbe in der Natronlauge auf und ist nach beendigtem Eintragen vollständig verschwunden, die erhaltene gelbe Lösung giebt mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Stehen das Nitrophenylnitrosaminnatrium in prächtigen gelben Nädelchen; der noch in Lösung befindliche Theil kann mittelst Kochsalz abgeschieden werden.

Für die Darstellung reinen p-Nitrophenylnitrosamins ist die Anwendung eines reinen Ausgangsmaterials nicht erforderlich; man kann vielmehr dazu auch ein p-Nitranilin verwenden, welches o- und m-Nitranilin noch in reichlicher Menge enthält, da die Abtrennung der Nitrosamine dieser isomeren Nitraniline bei der nach obigen Angaben ausgeführten Darstellungsweise sich in Folge der grossen Löslichkeit ihrer Salze mit der grössten Leichtigkeit und vollkommener Schärfe vollzieht.

Beispiel für die Darstellung des freien Nitrosamins.

10 Gewthle. des Natronsalzes des Nitrophenylnitrosamins werden in der 25 fachen Menge kalten Wassers gelöst; zu der Lösung giebt man 30 Gewthle. einer 6 proc. Salzsäure; das sich sofort ausscheidende Nitrosamin wird auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen; es dient, in feuchtem Zustande weiter verarbeitet, zur Darstellung der Salze des Nitrodiazobenzols.

Die Ueberführung der Diazoverbindungen anderer primärer aromatischer Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, in Nitrosamine und deren Salze geschieht in gleicher Weise, wie sie für das p-Nitranilin beschrieben wurde; die Abscheidung des gebildeten Nitrosamins erfolgt je nach den Löslichkeitsverhältnissen nach einer der oben angeführten Methoden; in den meisten Fällen führt die Abscheidung mittelst Kochsalz oder Natronhydrat am einfachsten zum Ziel.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Alkali- bezw. Erdalkalisalzen der Nitrosamine primärer aromatischer nitro- oder halogensubstituirter Amidoverbindungen, darin bestehend, dass man Diazoverbindungen solcher aromatischer Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene, oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, in kalte oder heisse Lösungen von Aetzalkalien oder gelöste oder suspendirte alkalische Erden einträgt und damit verrührt, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, auch bei längerem Stehen keinen Farbstoff bildet.
2. Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens behufs Darstellung von Salzen des p-Nitrophenylnitrosamins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung des p-Nitranilins nach dem in Anspruch 1. geschützten Verfahren behandelt.
3. Die Ueberführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellten Salze der Nitrosamine in freie Nitrosamine durch Behandlung ihrer Lösungen mit einer dem molekularen Verhältniss entsprechenden Menge Säure.

Nr. 78875. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Diazosafraninen und Amidonaphtolen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 26. November 1893.

Die Amidonaphtole und ihre Sulfosäuren lassen sich bekanntlich zu Azofarbstoffen verarbeiten, die sich durch dunkle Töne und grosse Echtheit auszeichnen. Von diesen Eigenschaften der genannten Körperclasse hat man bis jetzt nur in der Weise Gebrauch gemacht, dass sulfirte Azoderivate hergestellt wurden, die Baumwolle oder auch Wolle direct färben. Es hat sich nun gezeigt, dass auch basische, d. h. tanningebeizte Baumwolle färbende, schwarze Farbstoffe aus den Amidonaphtolen sich erhalten lassen, wenn man sie mit Diazosafraninen combinirt.

Man verfährt hierbei beispielsweise wie folgt:

35 kg Safranin, $C_{20}H_{19}N_4Cl$, werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung wird in die Lösung von 16 kg ϑ-Amidonaphtol (Patent Nr. 69458) in 12 kg Salzsäure eingetragen. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung beendet. Der Farbstoff ist grossentheils ausgeschieden. Nach vollständiger Fällung mit Kochsalz wird derselbe abfiltrirt. Er ist leicht mit schwarzblauer Farbe in Wasser löslich und färbt tanningebeizte Baumwolle intensiv blauschwarz.

Statt in saurer Lösung kann man auch in alkalischer Lösung combiniren, dann ansäuern und ausfällen.

Der so erhaltene Farbstoff unterscheidet sich sehr wenig von dem in saurer Lösung gebildeten.

Beispiel: Die wie oben erhaltene Diazosafraninlösung wird in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 16 kg $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol eingetragen.

Es entsteht sofort ein schwarzgefärbter Niederschlag. Man lässt dann einen Ueberschuss von Salzsäure einfliessen und fällt das gelöste Bichlorhydrat des Farbstoffes mit Kochsalz aus.

Wird an Stelle der genannten Amidonaphtole $\alpha_1 \alpha_3$-, $\alpha_1 \alpha_4$-, $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol verwendet, so erhält man ganz analoge Farbstoffe.

Die Färbeeigenschaften der einzelnen Combinationen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Diazosafranin combinirt mit	In saurer Lösung	In alkalischer Lösung
$\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol	blauschwarz	blauschwarz
$\alpha_1 \beta_4$-Amidonaphtol	schwarz	schwarz
$\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol	grünschwarz	grünschwarz
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol	blauschwarz (röthlich)	blauschwarz
$\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol	schwarzblau	schwarzblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen, die tanningebeizte Baumwolle wasch- und lichtecht blauschwarz färben, durch Combination von Diazosafranin mit Amidonaphtolen in saurer oder in alkalischer Lösung.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass $\alpha_1 \beta_3$-, $\alpha_1 \beta_4$-, $\alpha_1 \alpha_3$-, $\alpha_1 \alpha_4$-, $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol mit Diazosafranin in saurer oder alkalischer Lösung combinirt werden.

Nr. 78877. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Azofarbstoffe aus einer Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. December 1893.

Die durch Erhitzen von Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure mit Sulfirungsmitteln entstehende Naphtalintetrasulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Natron zwei isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren, deren Trennung leicht gelingt, da die eine (sogen. „Rothsäure") beim Ansäuern der Schmelze sofort auskrystallisirt, während die andere Isomere (sogen. „Gelbsäure") in Folge ihrer Leichtlöslichkeit in den Mutterlaugen gelöst bleibt, aus denen sie aber durch Zusatz von Chlorkalium

und starke Abkühlung, Abfiltriren etc. in Form des schwer löslichen Kalisalzes gewonnen werden kann.

Die oben als „Gelbsäure" bezeichnete Dioxynaphtalindisulfosäure besitzt nun die höchst bemerkenswerthe und bisher noch bei keiner Oxynaphtalindisulfosäure beobachtete Eigenschaft, mit den Diazoverbindungen der Monoamine und Mononitroamine der Benzolreihe gelbe Azofarbstoffe zu liefern, die zum Färben von Wolle in saurem Bade geeignet sind.

Beispiel:

Farbstoffe aus Diazobenzol und der als „Gelbsäure" bezeichneten Dioxynaphtalindisulfosäure.

Die aus 20 kg Anilin mit 50 kg Salzsäure und 15 kg Natriumnitrit erhaltene Diazobenzollösung wird mit einer Lösung von 90 kg Dioxynaphtalindisulfosäure (Gelbsäure), die überschüssiges Natron enthält, vereinigt. Die Lösung nimmt sofort eine gelbe Farbe an, und durch Zusatz von Salzsäure fallen rothschillernde Kryställchen des Azofarbstoffes aus, die durch langsame Krystallisation aus heisser Kochsalzlösung auch in prachtvoll glänzenden, grünen, flachen Nadeln erhalten werden können. Der Farbstoff färbt Wolle rein gelb, ist von grosser Ausgiebigkeit und besitzt ein gutes Egalisirungsvermögen. Die Färbungen werden weder durch Säuren noch Alkalien wesentlich verändert und sind sehr lichtecht.

Ersetzt man in obigem Beispiele Anilin durch o- oder p-Toluidin bezw. m- oder p-Nitranilin, so erhält man die analogen Azofarbstoffe, welche dem aus Anilin gewonnenen ähnlich sind und ebenfalls gelbe bezw. bräunlich oder röthlich gelbe Nuancen liefern, wie aus nachstehender Nuancentabelle ersichtlich ist.

Farbstoff aus:

Diazot. Anilin	+	gelb,
„ o-Toluidin	Dioxynaphtalin-	bräunlich gelb,
„ p-Toluidin	disulfosäure	röthlich gelb,
„ m-Nitranilin	(sogenannte	gelb,
„ p-Nitranilin	„Gelbsäure")	röthlich gelb.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe, welche Wolle in saurem Bade zu färben vermögen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der aus Monoaminen bezw. Mononitroaminen der Benzolreihe erhältlichen Diazoverbindungen einwirken lässt auf 1 Mol. derjenigen Dioxynaphtalindisulfosäure („Gelbsäure"), welche neben einer isomeren („Rothsäure") aus der durch Erhitzen von Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure mit sulfirenden Mitteln entstehenden Naphtalintetrasulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird und sich durch ihre Leichtlöslichkeit

von der schwer löslichen genannten isomeren Dioxynaphtalindisulfosäure unterscheidet.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindungen des Anilins, o- bezw. p-Toluidins und m- bezw. p-Nitranilins.

Nr. 78937. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen mit Hülfe der monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 2. Februar 1893.

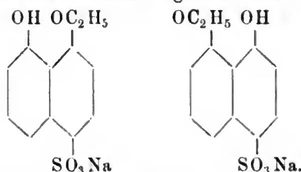
Durch Combination der Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen und Homologen mit den monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren gelangt man zu rothvioletten, violetten bis blauen und schwarzen Azofarbstoffen, die ohne Beize auf Baumwolle ziehen und sich durch Schönheit der Nüancen, sowie durch grosse Echtheit auszeichnen.

Die monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren können erhalten werden durch Behandlung der neutralen oder basischen Salze der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren mit Alkylirungsmitteln, wie Alkylhalüren, Alkylsulfaten oder alkylschwefelsauren Salzen.

Die Darstellung dieser $\alpha_1\alpha_4$-Alkyloxynaphtolsulfosäuren geschieht in folgender Weise:

2 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-sulfosaures Natrium (saures Salz) und 1 Mol. trockenes Kaliumcarbonat werden in wässeriger Lösung unter Zusatz von 2 Mol. Bromäthyl acht Stunden lang im Salzbade (etwa bei 105°) erhitzt. Alsdann lässt man erkalten, wobei sich eine alkylirte Säure als Alkalisalz in Form farbloser Nadeln abscheidet (Säure I). Aus dem Filtrate dieser Säure erhält man durch Zusatz von Kochsalz das Alkalisalz einer zweiten alkylirten Säure in Form farbloser, leicht löslicher Blättchen (Säure II).

Diesen beiden isomeren Verbindungen kommen folgende Formeln zu



Durch einmaliges Umlösen werden diese alkylirten Säuren in reinem Zustande erhalten. Statt des im obigen Beispiele gebrauchten Bromäthyls kann man selbstverständlich auch ein anderes Halogenalkyl oder irgend ein anderes der oben genannten Alkylirungsmittel verwenden.

In analoger Weise erhält man auch die übrigen monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren, man braucht bloss die oben verwendete $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure durch die äquivalente Menge einer anderen $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure zu ersetzen.

Diese monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren eignen sich nun, wie schon oben erwähnt, in vorzüglicher Weise zur Darstellung von direct ziehenden Azofarbstoffen, und es wird deshalb die Verwendung der genannten Säuren zu diesem Zwecke beansprucht.

Zur Herstellung der Farbstoffe wird das bei der Alkylirung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure entstehende Gemisch der beiden isomeren $\alpha_1\alpha_4$-Alkyloxynaphtol-α-sulfosäuren direct benutzt.

Die so erhältlichen Producte besitzen gegenüber den Farbstoffen der Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren noch den speciellen Vortheil, dass sie sich auch sehr gut als Wollfarbstoffe verwenden lassen.

Vorzügliche Resultate wurden erhalten bei Verwendung der monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäuren einerseits und der Tetrazoverbindungen der folgenden p-Diamine andererseits: Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidoazobenzol, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidoditoluylenoxyd, p-Phenylendiamin, Benzidinsulfon, Amidobenzolazo-α-naphtylamin.

Die Kuppelung der Tetrazoverbindungen der genannten Diamine mit den monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäuren findet am vortheilhaftesten in sodaalkalischer Lösung statt.

Beispiel I.

Farbstoff aus Dianisidin und 2 Mol. α_1-Aethoxy-α_4-naphtol-α-monosulfosäure.

34,2 kg schwefelsaurer Diamidodiphenoldimethyläther oder die äquivalente Menge eines anderen Dianisidinsalzes werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure von 20° B. in 500 Liter Wasser fein vertheilt; es wird hierauf unter gutem Rühren eine Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit (von 100 Proc.) in 150 Liter Wasser zugesetzt. Die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenoläther lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 58,2 kg α_1-äthoxy-α_4-naphtol-α-monosulfosaures Natron einfliessen. Sofort beginnt die Bildung des Farbstoffes, die in Kürze beendet ist. Der Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalz völlig ausgesalzen, filtrirt und gepresst. Er färbt ungebeizte Baumwolle in blauen Tönen an und ist alkaliecht.

In gleicher Weise erhält man die analogen Farbstoffe. Man braucht nur den im obigen Beispiele verwendeten Diamidodiphenolmethyläther durch einen anderen Aether des Diamidodiphenols, wie den Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther oder durch die entsprechende Menge eines anderen der oben genannten Diamine zu ersetzen bezw. an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure die

äquivalente Menge einer anderen monoalkylirten Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäure zu verwenden.

Man erhält so rothviolette, violette bis blaue Farbstoffe von grosser Alkaliechtheit, welche äusserst leicht auf die Faser ziehen und auch auf Wolle und chromirte Wolle schöne blaue walkechte Töne erzeugen.

Will man die entsprechenden Farbstoffe des p-Phenylendiamins darstellen, so bedient man sich am vortheilhaftesten, gemäss Verfahren des Patentes Nr. 42011, der Monoacetylverbindung dieser Base.

Beispiel II.

15 kg p-Amidoacetanilid werden in ca. 200 Liter Wasser gelöst und mit 45 kg Salzsäure (21° B.) versetzt. Man kühlt die erhaltene Lösung mit Eis und lässt eine concentrirte wässerige Auflösung von 7 kg Nitrit zufliessen. Nach ca. einer Stunde ist die Diazoverbindung fertig gebildet und wird nun einer gut gekühlten sodaalkalischen Lösung von 39 kg des Dinatriumsalzes der $\alpha_1 \alpha_4$-Aethoxy-naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure zugesetzt. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendigt ist, filtrirt man es ab, mischt es mit ca. 300 Liter Wasser und erhitzt unter Zusatz von 60 kg Natronlauge (von 35° B.) zum Kochen, bis die Acetylgruppe vollständig abgespalten ist, was man am Umschlag der Farbe leicht erkennen kann. Man fügt nun überschüssige Salzsäure zu und diazotirt abermals unter Kühlung durch Zugabe von 7 kg Natriumnitrit. Die nach kurzer Zeit gebildete Diazoverbindung wird in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 39 kg $\alpha_1 \alpha_4$-äthoxynaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosaurem Natron eingegossen.

Der Farbstoff, der in wenigen Stunden fertig gebildet ist, wird in bekannter Weise isolirt und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Baumwolle in graublauen alkaliechten Nuancen.

An Stelle der Natronlauge kann man zur Abspaltung der Acetylgruppe auch Säuren verwenden. Desgleichen kann man, um zum gleichen Farbstoff zu gelangen, statt vom Acetyl-p-phenylendiamin auch vom p-Nitranilin ausgehen; man muss dann, statt nach obigem Beispiel die Acetylgruppe durch Verseifen abzuspalten, die Nitrogruppe in üblicher Weise durch reducirende Agentien in die Amidogruppe verwandeln.

Statt die genannten Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. der monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren zu combiniren, kann man dieselben auch mit 1 Mol. der letztgenannten Verbindungen vereinigen. Man gelangt auf diese Weise zu Zwischenproducten, welche in Folge der noch verfügbaren Diazogruppe befähigt sind, sich mit Phenolen, Aminen, Diaminen, Amidophenolen der Benzol- und Naphtalinreihe zu rothen, violetten bis blauen Farbstoffen zu verbinden.

Die Darstellung dieser Zwischenproducte bezw. der mit Hülfe derselben zu gewinnenden Farbstoffe erfolgt analog dem Verfahren, welches

in der Patentschrift Nr. 39096 beschrieben ist, und besteht im Wesentlichen darin, dass man auf 1 Mol. Tetrazoverbindung zunächst 1 Mol. der genannten monoalkylirten Dioxynaphtalinsulfosäuren und dann 1 Mol. eines Phenols, Amins etc. einwirken lässt.

Man kann indess auch umgekehrt verfahren, d. h. die Tetrazoverbindung zuerst mit einem Phenol, Amin etc. vereinigen und auf das erhaltene Zwischenproduct 1 Mol. der monoalkylirten Säuren einwirken lassen.

Die Kuppelung der alkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren erfolgt hierbei an erster Stelle zweckmässig in essigsaurer (unter Zusatz von Natriumacetat), an zweiter Stelle am besten in sodaalkalischer Lösung; man kann jedoch auch in beiden Fällen in sodaalkalischer Lösung kuppeln.

Beispiele für die Darstellung der gemischten Farbstoffe:

Beispiel III.

Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure + 1 Mol. α_1-Alkyloxy-α_4-naphtolmonosulfosäure.

18,4 kg. Benzidin werden in bekannter Weise in die salzsaure Tetrazoverbindung übergeführt. Die Lösung derselben in 700 Liter Wasser lässt man in eine mit 30 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 27 kg α_1-naphtol-α_2-monosulfosaurem Natron in 500 Liter Wasser einfliessen. Nach kurzer Zeit beginnt die Bildung des Zwischenproductes, welches in dunkeln, voluminösen Flocken ausfällt, und ist nach vier bis fünf Stunden beendigt. Man setzt nun 32 kg α_1-monoäthoxy-α_4-naphtol-α-monosulfosaures Natrium (neutrales Salz) und 12 kg Soda (calc.) zu. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt langsam und wird zweckmässig durch Erwärmen unterstützt. Nach 24 Stunden wird der Farbstoff abfiltrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in blauen Tönen an.

Beispiel IV.

Farbstoff aus Amidobenzolazo-α-naphtylamin + 1 Mol. α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure + 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Aethoxy-naphtol-α-monosulfosäure.

30,4 kg Acetylamidobenzolazo-α-naphtylamin (dargestellt gemäss Verfahren des Patentes Nr. 42011 aus Monoacetyl-p-phenylendiamin und α-Naphtylamin) werden in bekannter Weise in die Diazoverbindung verwandelt. Alsdann lässt man die Lösung derselben in eine mit 15 kg Soda versetzte Lösung von 32 kg des Natronsalzes der $\alpha_1 \alpha_4$-Aethoxy-naphtol-α-monosulfosäure (neutrales Salz) einfliessen. Nach ca. sechs Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes beendigt. Man spaltet nun in der üblichen Weise die Acetylgruppe ab, diazotirt nochmals und fügt die erhaltene Diazoverbindung zu einer mit 15 kg Soda versetzten Lösung von 27 kg α_1-naphtol-α_2-monosulfosaurem Natron

in 500 Liter Wasser zu, erwärmt auf ca. 70° und isolirt den gebildeten Farbstoff in gewohnter Weise. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in blaugrauen Tönen an.

Ersetzt man in den vorstehenden Beispielen Benzidin bezw. Amidobenzolazo-α-naphtylamin durch eines der übrigen oben genannten p-Diamine oder die α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure durch ein anderes Phenol bezw. durch irgend ein Amin, Diamin, Amidophenol oder einen Amidophenoläther bezw. die Sulfo- oder Carbonsäure einer dieser Verbindungen, oder endlich die $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure durch eine andere monalkylirte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, so erhält man die analogen Producte.

Man kann hierbei, wie schon erwähnt, die Kuppelung in beliebiger Reihenfolge vornehmen.

Im Folgenden sind die mit einigen nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen einfachen und gemischten Azofarbstoffen erzielten Nuancen angegeben:

Farbstoff aus:		
Benzidin	+ 2 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure	violett,
Tolidin		blau,
Diamidoäthoxydiphenyl		blauviolett,
Diamidodiphenoläther		blau,
Diamidoazobenzol		blauviolett,
Diamidodiphenylenoxyd		violett,
Diamidoditoluylenoxyd		violett,
p-Phenylendiamin		graublau,
Benzidinsulfon		rothviolett,
Amidobenzolazo-α-naphtylamin		blau,
Diamidodiphenoläther + 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure		blau,
p-Phenylendiamin + 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure		graublau,
Amidobenzolazo-α-naphtylamin + 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure		blaugrau.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten substantiven Baumwollfarbstoffen, welche monoalkylirte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure als Componente enthalten, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen der p-Diamine
   a) mit 2 Mol. der monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren,
   b) mit 1 Mol. der monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols,

Amidophenoläthers oder von deren Sulfo- oder Carbonsäuren in beliebiger Reihenfolge combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens zur Darstellung der Combinationen:

   a) aus 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Alkyloxynaphtol-α-sulfosäure mit 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Tolidin (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 35341), 1 Mol. Diamidoäthoxydiphenyl (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 46134), 1 Mol. Diamidodiphenoläther (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 38802), 1 Mol. Diamidoazobenzol (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 40740), 1 Mol. Diamidodiphenylenoxyd (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 51570), 1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 54154), 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. Benzidinsulfon (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 33088) bezw. 1 Mol. Amidobenzolazo-α-naphtylamin;

   b) aus 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Aethyloxynaphtol-α-sulfosäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure mit 1 Mol. Diamidodiphenoläther (nach dem Verfahren des Patentes Nr. 40247), 1 Mol. p-Phenylendiamin bezw. 1 Mol. Amidobenzolazo-α-naphtylamin.

Nr. 78967. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 68171 vom 6. September 1890.

Vom 5. December 1891.

Im D. R.-P. Nr. 68171 ist ein Färbeverfahren beschrieben, dessen Ausgangsmaterial der violette Farbstoff ist, welcher nach dem D. R.-P. Nr. 62075 aus Tetrazonaphtalin-β-disulfosäure und α-Naphtylamin erhalten wird. An Stelle dieses Körpers können nun die analogen Farbstoffe Verwendung finden, welche aus Tetrazonaphtalin-β-disulfosäure und den Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1 \beta_3$ und $\alpha_1 \beta_4$ entstehen.

Bei Anwendung dieser Substanzen bleibt das Färbe- und Entwickelungsverfahren genau das im D. R.-P. Nr. 68171 beschriebene. Die Wolle z. B. wird zuerst mit den violetten Farbstoffen in essigsaurem Bade gefärbt und dann in ein angesäuertes Nitritbad gebracht. Hierauf wird die Entwickelung secundärer Farbstoffe durch Eingehen in ein Bad eines Amins oder Phenols bewirkt. Die hierbei erhaltenen Nuancen sind die gleichen, wie sie für die analogen Fälle im D. R.-P. Nr. 68171 angegeben worden sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser statt mit „Naphtylen-

violett“ nach dem Patent Nr. 68171 hier mit den entsprechenden Verbindungen aus Tetrazonaphtalin-β-disulfosäure und den Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$ nach dem Verfahren des Patentes Nr. 65262, darin bestehend, dass man mit der so vorgefärbten Faser, nachdem sie im schwach sauren Bade mit salpetrigsauren Salzen behandelt ist, eingeht in wässerige oder alkoholische Lösungen von Aminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsproducten, Sulfo- und Carbonsäuren bei Anwesenheit von Alkalien, kohlensauren Alkalien bezw. essigsauren Salzen.

Nr. 79029. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 16. April 1891.

In den Patentschriften Nr. 51559 und Nr. 52958, sowie den Patentschriften Nr. 52140 und Nr. 53499 ist eine Reihe von Azofarbstoffen beschrieben, welche sich von $\alpha_1 \alpha_4$ (1.8)-Dioxynaphtalin ableiten; es ist hierbei auf den hohen Werth hingewiesen worden, welchen dieses vor allen anderen Isomeren sich auszeichnende Dioxynaphtalin für die Farbentechnik besitzt. Bei weiterer Verfolgung dieser Richtung hat sich nun gezeigt, dass durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Dioxynaphtalin ausser anderen für die Farbentechnik theilweise werthlosen Sulfosäuren eine neue Disulfosäure entsteht, in welcher die hervorragende Wirkung der in Peristellung sich befindenden Hydroxylgruppen wiederum in ausgezeichneter Weise sich bethätigt. So zeigt der durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf diese Disulfosäure dargestellte Farbstoff ein eminentes Krystallisationsvermögen und bei vollkommen befriedigender Lichtechtheit eine ganz ausserordentliche Reinheit des Farbentones. Dieses Verhalten steht somit ganz im Gegensatz zu den in der Patentschrift Nr. 54116 niedergelegten Beobachtungen, denn danach „liefern sämmtliche Dioxynaphtalinsulfosäuren, die durch Weitersulfuriren von Dioxynaphtalinen erhalten werden, sehr lichtunechte werthlose Farbstoffe“. Die Darstellung der neuen Disulfosäure und ihre Trennung von anderen Sulfosäuren kann auf folgende Weise geschehen:

10 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin werden bei 10 bis 15° C. in 40 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Nach dem Eintragen des Dioxynaphtalins wird 45 bis 50 Minuten lang auf 50° C. erwärmt bezw. so lange, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Hierauf wird in 200 Liter Eiswasser eingetragen und mit gesättigter Barythydratlösung neutralisirt. Nach dem Aufkochen wird filtrirt und das Baryumsulfat mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate, welche eine nur schwache alkalische Reaction zeigen dürfen, werden auf etwa 250 Liter eingedampft. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich

ein Baryumsalz ab, welches abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen wird. Dieses Baryumsalz ist auch in heissem Wasser schwer löslich (Baryumsalz I.) und enthält eine für die Farbstoffdarstellung werthlose $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure. Die vom Baryumsalz I. abfiltrirte Mutterlauge wird weiter auf etwa 40 Liter eingedampft; beim Erkalten scheidet sich ein zweites Baryumsalz ab, welches im Gegensatz zu dem zuerst auskrystallisirten in heissem Wasser leicht löslich ist (Baryumsalz II.) und eine für die Farbentechnik werthvolle $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure enthält, welche bei der Combination mit Diazobenzol sowohl in essigsaurer, als in alkalischer Lösung einen rothen Wollfarbstoff bildet.

Durch Lösen der Baryumsalze in kochendem Wasser und durch Umsetzung derselben mit Soda oder Glaubersalz lassen sich die entsprechenden Natriumsalze gewinnen.

Im Nachfolgenden ist die dem Baryumsalz II. entsprechende Säure als $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G bezeichnet. Diese Sulfosäure ist neu und unterscheidet sich von den bisher bekannten und zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendeten durch die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Reactionen.

Tabellarische Uebersicht der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäuren.

(Lösung der Natriumsalze 1 : 200.)

	Eisenchlorid	Eisenchlorid in grösseren Mengen	Chlorkalk	Chlorkalk in grösseren Mengen
Dioxynaphtalindisulfosäure (Pat. Nr. 57021)	gelbgrün	blaugrün	gelblich	gelbroth, Niederschlag
Dioxynaphtalindisulfosäure (Pat. Nr. 69095)	grün	gelbbraun	roth	gelb, Niederschlag
Dioxynaphtalindisulfosäure G vorliegender Patentschrift	grün	schmutziggrün	braun	braunroth, Niederschlag.

Beispiel für die Darstellung des Wollfarbstoffes:

Man stellt durch Umsetzen des Baryumsalzes II. mit Glaubersalz eine Lösung des Natriumsalzes der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G dar, deren Gehalt durch Titration mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung nach bekannter Methode ermittelt wird, und stellt diese Lösung ein auf einen Gehalt von 20 Proc. freier Dioxynaphtalindisulfosäure. 160 kg dieser Lösung, welche 32 kg der Dioxynaphtalindisulfosäure entsprechen, werden mit 35 kg krystallisirten essigsauren Natrons versetzt; in diese Lösung lässt man bei 10° C. unter beständigem Rühren eine aus 9,3 kg

Anilin, 20 Liter Wasser und 40 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend) unter Zusatz von 50 kg Eis und 7 kg Natriumnitrit in bekannter Weise hergestellte Lösung von Diazobenzolchlorid einlaufen bezw. so viel Diazobenzolchlorid, bis eine mit Kochsalz gefällte Probe der Farbstofflösung auf Filtrirpapier in dem auslaufenden Rand beim Betupfen mit der Diazoverbindung nur noch eine schwache Rothfärbung zeigt.

Aus der tiefrothen Farbstofflösung beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung glänzender rother Nädelchen, welche nach einigen Stunden vollendet ist; man filtrirt, presst den Rückstand und trocknet.

Lässt man die Farbstoffbildung sich in verdünnter Lösung vollziehen, so scheidet der Farbstoff sich nicht oder nur unvollkommen aus. In diesem Falle kann man denselben in krystallisirter Form dadurch erhalten, dass man aufkocht und Kochsalz zusetzt, bis eine Probe beim Abkühlen nahezu vollständige Ausscheidung des Farbstoffes zeigt. Nach dem Abkühlen wird dann, wie oben angegeben, aufgearbeitet.

Soll die Farbstoffdarstellung in alkalischer Lösung ausgeführt werden, so ersetzt man die in obiger Vorschrift angegebene Menge essigsauren Natrons durch 14 kg calcinirter Soda.

Ein Ueberschuss an Diazoverbindung ist bei Anwendung von Soda besonders sorgfältig zu vermeiden, da derselbe Veranlassung zur Entstehung eines unreinen Farbstoffs giebt.

Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

Der so erhaltene Farbstoff, welcher in getrocknetem Zustande ein braunrothes Pulver darstellt, färbt Wolle in saurem Bade bläulichroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Wollfarbstoffes, darin bestehend, dass man die Baryumsalze der durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin bei 50° C. entstehenden Dioxynaphtalinsulfosäuren in ein in heissem Wasser schwer lösliches und in ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten krystallisirendes Salz trennt und die dem letzteren entsprechende $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazobenzol in essigsaurer oder alkalischer Lösung combinirt.

Nr. 79030. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 16. April 1891.

Es hat sich gezeigt, dass bei der Sulfurirung des $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalins ausser der in der Patentschrift Nr. 79029 beschriebenen Disulfosäure eine zweite $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht, deren

Combinationen mit Diazoverbindungen in gleicher Weise durch ausserordentliche Schönheit sich auszeichnen, wie die Farbstoffderivate der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G der genannten Patentschrift. Auch diese Sulfosäure steht somit in ihrem Verhalten im Gegensatz zu den im Patent Nr. 54116 niedergelegten Beobachtungen, denn danach „liefern sämmtliche Dioxynaphtalinsulfosäuren, die durch Weitersulfuriren von Dioxynaphtalinen erhalten werden, nur sehr lichtunechte werthlose Farbstoffe". Die Darstellung und Trennung der Sulfosäuren kann in der in der Patentschrift Nr. 79029 beschriebenen Weise geschehen.

Nach Abscheidung der daselbst als Baryumsalz II. bezeichneten Disulfosäure verbleibt in der Mutterlauge ein drittes Baryumsalz (das Baryumsalz III.), welches sich auch in kaltem Wasser leicht löst und durch Verdampfen der Lösung gewonnen werden kann.

Durch Lösen der Baryumsalze in kochendem Wasser und durch Umsetzung derselben mit Soda oder Glaubersalz lassen sich die entsprechenden Natriumsalze gewinnen.

Im Nachfolgenden ist die dem Baryumsalz III. entsprechende Säure als $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R bezeichnet.

Diese Sulfosäure ist neu und unterscheidet sich von den bisher bekannten und zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendeten durch die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Reactionen, von der in der Patentschrift Nr. 79029 beschriebenen $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G aber, welche dem Baryumsalz II. entspricht, durch die verschiedene Löslichkeit ihres Baryumsalzes.

Tabellarische Uebersicht der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäuren.

(Lösungen der Natriumsalze 1 : 200.)

	Eisenchlorid	Eisenchlorid in grösseren Mengen	Chlorkalk	Chlorkalk in grösseren Mengen
Dioxynaphtalindisulfosäure (Pat. Nr. 57021)	gelbgrün	blaugrün	gelblich	gelbroth, Niederschlag
Dioxynaphtalindisulfosäure (Pat. Nr. 69095)	grün	gelbbraun	roth	gelb, Niederschlag
Dioxynaphtalindisulfosäure R	grün	schmutziggrün	braun	braunroth, bleibt klar.

Bei der Combination mit Diazobenzol giebt die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R sowohl in essigsaurer, als in alkalischer Lösung einen rothen Wollfarbstoff.

Für die Darstellung desselben befolgt man die in der Patentschrift Nr. 79029 gemachten Angaben. Man stellt durch Umsetzen des Baryumsalzes III. mit Glaubersalz eine Lösung des Natriumsalzes der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R dar, deren Gehalt durch Titration mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung nach bekannter Methode ermittelt wird, und stellt diese Lösung ein auf einen Gehalt von 20 Proc. freier Dioxynaphtalindisulfosäure. Im Weiteren arbeitet man nach dem in der Patentschrift Nr. 79029 gegebenen Beispiel, wobei man die Dioxynaphtalindisulfosäure G durch die entsprechende Menge der Dioxynaphtalindisulfosäure R ersetzt.

Der so erhaltene Farbstoff, welcher in getrocknetem Zustande ein braunrothes Pulver darstellt, färbt Wolle in saurem Bade bläulichroth; die Nuance desselben ist etwas blauer als diejenige des entsprechenden Farbstoffes aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G der Patentschrift Nr. 79029, im Uebrigen gleichen sich die Farbstoffe sowohl in Bezug auf das Krystallisationsvermögen, wie bezüglich der Reinheit der damit erzielten Farbentöne.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Wollfarbstoffes, darin bestehend, dass man die Baryumsalze der durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin bei 50° C. entstehenden Dioxynaphtalinsulfosäuren in ein in heissem Wasser schwer lösliches und ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten krystallisirendes, sowie ein in kaltem Wasser sehr leicht lösliches Salz trennt und die dem letzteren entsprechende $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R mit Diazobenzol in essigsaurer oder alkalischer Lösung combinirt.

Nr. 79082. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

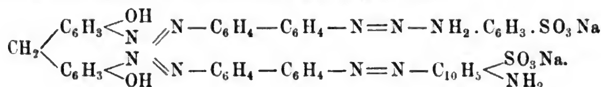
Vom 2. December 1892.

In das Molecül des Dioxydiphenylmethans kann nicht nur, wie im Patent Nr. 74629 angegeben wird, eine Azogruppe eingreifen, sondern die Verbindungen der im Patent Nr. 74629 gekennzeichneten Art vermögen sich noch mit einem zweiten Molecül einer Diazoverbindung zu vereinigen, so dass, wenn auf 1 Mol. des genannten Methanderivates 2 Mol. gleicher oder verschieder Diazoverbindungen zur Einwirkung kommen, in das Molecül des angeführten Körpers zwei Azogruppen eintreten.

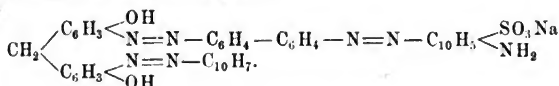
Verwendet man als Diazoverbindungen die Zwischenproducte, die gebildet werden durch Zusammentreten von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. einer Sulfosäure eines aromatischen Amins, wie z. B. Sulfanilsäure oder Naphthion-

säure, so entstehen Farbstoffe, welche die Azogruppe vier Mal enthalten. Die beiden Molecüle der Zwischenproducte können entweder gleiche oder verschiedene sein, zudem lässt sich eines derselben durch einen einfachen Diazokörper, wie Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure oder Diazonaphtalinsulfosäure ersetzen, in welch letzterem Falle man zu Azofarbstoffen gelangt, welche die Azogruppe drei Mal enthalten. Sämmtliche der genannten Combinationen besitzen noch die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade anzufärben.

Dem Farbstoff, der z. B. erhalten wird aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan, 1 Mol. des Zwischenproductes „Tetrazodiphenylsulfanilsäure" und 1 Mol. des Zwischenproductes „Tetrazodiphenylnaphthionsäure", dürfte die folgende Constitutionsformel zukommen:



Die Constitution des Einwirkungsproductes von Diazonaphtalinchlorid auf Benzidindiazodioxydiphenylmethan-naphthionsäure wird durch folgendes Schema dargestellt:



I. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazodiphenylsulfanilsäure".

18,4 kg Benzidin werden mit Hülfe von 60 kg Salzsäure von 21° B. und 13,8 kg Natriumnitrit in gewohnter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt. Dieselbe lässt man alsdann in eine Lösung von 19,5 kg sulfanilsaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron unter gutem Umrühren einfliessen. Das nach zwei- bis dreistündiger Einwirkungsdauer erhaltene Zwischenproduct trägt man in eine Lösung von 10 kg Dioxydiphenylmethan, 3,5 kg kaustischer Soda und 50 kg kohlensaurem Natron in 500 Liter Wasser ein. Nach kurzem Stehen kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. Er stellt getrocknet ein rothbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett.

II. Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und Benzidin-disazodioxydiphenylmethan-sulfanilsäure.

Das nach Beispiel I. dargestellte Zwischenproduct trägt man in eine Lösung von 20 kg Dioxydiphenylmethan, 7 kg kaustischer Soda

und 40 kg kohlensaurem Natron in 500 Liter Wasser ein. Nach kurzem Stehen setzt man weitere 40 kg kohlensaures Natron und eine aus 9,3 kg Anilin, 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit dargestellte Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu. Nach mehrstündiger Einwirkungsdauer bei gewöhnlicher Temperatur wird zur Vollendung der Reaction auf 60 bis 70° C. erwärmt und abfiltrirt. Der Farbstoff ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und gelangt am besten als Paste zur Verwendung. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb. Die mit diesem Farbstoff erhaltenen Ausfärbungen zeichnen sich vor denjenigen des Congogelbs durch ihre Solidität gegen Säuren und namentlich gegen Alkalien aus.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist braun.

III. Farbstoff aus Diazobenzolsulfosäure und Benzidindisazo-dioxydiphenylmethan-sulfanilsäure.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes ersetzt man in obigem Beispiel die 9,3 kg Anilin durch 19,5 kg sulfanilsaures Natron. Der erhaltene Farbstoff ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und lässt sich nur aus neutraler Lösung mit viel Kochsalz ausfällen. Getrocknet stellt er ein dunkelbraunes Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade, am besten unter Zusatz von Kochsalz, gelbbraun färbt.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist braun.

IV. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazodiphenylnaphthionsäure" (Patent Nr. 39096).

Man ersetzt in Beispiel I. die 19,5 kg sulfanilsaures Natron durch 24,5 kg naphthionsaures Natron.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein dunkelbraunes, bronzeglänzendes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar; er färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade ponceauroth.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

V. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazoditolylnaphthionsäure" (Patent Nr. 39096).

Man ersetzt in Beispiel I. die 18,4 kg Benzidin durch 21,2 kg Tolidin und die 19,5 kg sulfanilsaures Natron durch 24,5 kg naphthionsaures Natron.

Der getrocknete Farbstoff bildet ein braunes, bronzeglänzendes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver; er färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelbroth.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

VI. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan, 1 Mol. Tetrazodiphenylsulfanilsäure und 1 Mol. Tetrazodiphenylnaphthionsäure (Patent Nr. 39096).

Die nach Beispiel II. erhaltene Benzidindisazo-dioxydiphenylmethansulfanilsäure wird mit 40 kg kohlensaurem Natron versetzt; zu dieser Mischung fügt man alsdann das Zwischenproduct Tetrazodiphenylnaphthionsäure, erhalten aus 18,4 kg Benzidin, 60 kg Salzsäure, 13,8 kg Nitrit, 24,5 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron. Die Reactionsmasse wird nach einigem Stehen aufgekocht und der gebildete Farbstoff ausgesalzen. Er stellt getrocknet ein dunkelbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelbroth.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist grauviolett.

VII. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan, 1 Mol. Tetrazoditolylnaphthionsäure (Patent Nr. 39096) und 1 Mol. Tetrazodiphenoldimethyläther-naphthionsäure.

Man stellt zunächst Tolidin-disazo-dioxydiphenylmethan-naphthionsäure dar; man erhält diese Verbindung nach dem im Beispiel I. angegebenen Verfahren aus 21,2 kg Tolidin, 60 kg Salzsäure von 21° B., 13,8 kg Natriumnitrit, 24,5 kg naphthionsaurem Natron, 40 kg essigsaurem Natron, 20 kg Dioxydiphenylmethan, 7 kg kaustischer Soda und 40 kg kohlensaurem Natron. Zu dem erhaltenen Reactionsproduct fügt man nach einigem Stehen weitere 40 kg kohlensaures Natron und hierauf das Zwischenproduct Tetrazodiphenoldimethyläther-naphthionsäure, erhalten aus 24,4 kg Dianisidin, 60 kg Salzsäure von 21° B., 13,8 kg Natriumnitrit, 24,5 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron. Nach kurzer Zeit kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus, welcher getrocknet ein dunkelbraunes Pulver darstellt und ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade bordeauxroth anfärbt.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

VIII. Farbstoff aus Diazonaphtalinchlorid und Tolidindisazo-dioxydiphenylmethan-naphthionsäure.

Zu der nach Beispiel VII. erhaltenen Verbindung Tolidindisazodioxydiphenylmethan-naphthionsäure fügt man 40 kg kohlensaures Natron und hierauf eine aus 14,3 kg α-Naphtylamin, 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit dargestellte Lösung von Diazonaphtalinchlorid. Nach mehrstündiger Einwirkungsdauer bei gewöhnlicher Temperatur wird

zur Vollendung der Reaction auf 60 bis 70° erwärmt und der gebildete Farbstoff ausgesalzen. Er bildet getrocknet ein dunkelbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelbroth.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

IX. Farbstoff aus α-Diazonaphtalinsulfosäure und Tolidin-disazo-dioxydiphenylmethan-naphthionsäure.

Man ersetzt im Beispiel VIII. die 14,3 kg α-Naphtylamin durch 24,5 kg naphthionsaures Natron. Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelbroth.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. einer Sulfosäure eines aromatischen Amins darstellt.
2. Darstellung von gelben bis rothen substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure, oder 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Patent Nr. 39096), oder 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Patent Nr. 39096).
3. Darstellung von gelbrothen und bordeauxrothen substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Patent Nr. 39096), oder 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Patent Nr. 39096) und 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenolmethyläther und 1 Mol. Naphthionsäure.
4. Darstellung von gelben und gelbrothen substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit:
   a) 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure;

b) 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Patent Nr. 39096) und 1 Mol. Diazonaphthionchlorid oder α-Diazonaphtalinsulfosäure.

Nr. 79093. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylaminderivaten aus Dehydrothiotoluidin bezw. Primulin und Resorcin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 25. Januar 1894.

Die eine freie Amidogruppe enthaltenden geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und seiner Homologen, wie Dehydrothio-p-toluidin, Primulinbasis, Dehydrothio-m-xylidin, Dehydrothiopseudocumidin etc., sind bislang noch nicht auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Phenolen untersucht worden. Es war von vornherein ungewiss, in welcher Weise diese hochmolecularen Verbindungen, die einen Thiazolring enthalten, hierbei verändert werden würden.

Es hat sich nun speciell bei der Untersuchung der durch Erhitzen der genannten Thiazolderivate mit Resorcin entstehenden Producte gezeigt, dass dieselben als Diphenylaminderivate anzusprechen sind, dass sonach ein Wasserstoffatom der Amidogruppe in diesen geschwefelten Derivaten durch den m-Oxyphenylrest substituirt wird. Zweckmässig wird bei ihrer Darstellung ein Condensationsmittel, wie concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink etc., angewendet.

Beispiel I:

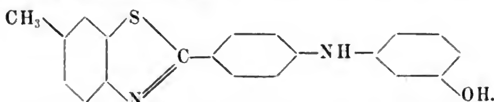
24 kg Dehydrothiotoluidin und 11 bis 12 kg Resorcin werden mit ca. $^1/_2$ kg Schwefelsäure von 66° B. auf 220 bis 240° erhitzt. Man leitet zweckmässig durch das Gefäss einen Strom von Kohlensäuregas, um Bildung von Nebenproducten zu verhindern. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen vollständig löslich ist.

Die Schmelze wird hierauf in kaltes Wasser gegossen, wobei sie als braune amorphe Masse erstarrt. Man löst sie dann unter Erwärmen in Natronlauge auf und fällt die Lösung durch Zusatz von Säure.

Das erhaltene Rohproduct kann leicht und auf verschiedene Weise gereinigt werden. Durch Lösen in siedendem Eisessig z. B. und Erkaltenlassen der Lösung kann man eine geringe Menge von braunen harzigen Substanzen zur Ausscheidung bringen. Wenn man dann die kalte Lösung in Wasser giesst, so fällt der neue Körper als hellgraue Masse aus, die abfiltrirt und getrocknet wird. Aus dem so erhaltenen Product lässt sich das m-Oxyphenyldehydrothiotoluidin durch Umkrystallisiren

aus siedendem Xylol vollends rein darstellen. Es schmilzt dann bei etwa 200° und stellt hellgelbe Krystallblättchen von starkem Glanz dar. In Alkohol und Eisessig, sowie in verdünnter Natronlauge ist es leicht löslich, sowohl in der Hitze als auch in der Kälte. Seine Löslichkeit in siedendem Benzol ist gering, reichlicher die in Toluol und noch grösser in Xylol, so dass sich letzteres gut zum Umkrystallisiren des Körpers eignet.

Der Base kommt nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften folgende Constitutionsformel zu:



Sie combinirt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.

Ganz analog ist das Verfahren zur Darstellung der m-Oxydiphenylaminderivate aus anderen Thiazolabkömmlingen, wie z. B. aus Primulinbasis.

Beispiel II:

10 Thle. Primulinbasis werden mit 10 Thln. Resorcin und ca. 1 Thl. Schwefelsäure von 66° B. bei 220 bis 250° im Kohlensäurestrom geschmolzen, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge löst. Alsdann löst man die ganze Schmelze bei Wasserbadwärme in verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt das Filtrat mit Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, behandelt den Niederschlag mit Sodalösung in der Wärme, filtrirt wieder, wäscht aus und trocknet.

Das so erhaltene Product stellt eine gelbe Masse dar, die sich in Aether wenig mit intensiv grüner Fluorescenz löst; die Lösung ist gelb gefärbt. In Alkohol ist der Körper leichter löslich mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, beim Erkalten der Lösung scheidet er sich theilweise wieder aus. Die Lösungen in Benzol, Toluol und Xylol fluoresciren stark hellblau.

Ganz ähnliche Eigenschaften zeigen die aus Dehydrothioxylidin und Dehydrothio-ψ-cumidin entstehenden Körper. Sie sind in Alkohol leicht, in Aether und aromatischen Lösungsmitteln schwer löslich. In Aetzalkalien lösen sie sich und aus diesen Lösungen werden schon durch Kohlensäure die freien Oxyverbindungen wieder abgeschieden.

Die so entstehenden neuen Körper sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylaminderivaten, darin bestehend, dass man die der Thiazolreihe angehörenden geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und seiner Homologen mit Resorcin bei Gegenwart eines Condensationsmittels erhitzt.

Nr. 79103. Cl. 8. Verfahren zum Färben und Drucken unter Anwendung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol oder seinen Sulfosäuren als Componente.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 2. August 1893.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren zum Färben und Bedrucken der Textilfaser unter Anwendung bestimmter Metallbeizen und einer Reihe von Farbstoffen, welche in einer derartigen Combination zusammen seither zu gleichen oder ähnlichen Zwecken noch nicht benutzt worden waren.

Das erloschene Patent Nr. 49 147 enthält ein Verfahren, um die mittelst gewisser Farbstoffe erhaltenen Färbungen auf der Faser mit Zinksalzen zu behandeln; die Nuance der Färbungen wird durch diese nachträgliche Behandlung nicht beeinflusst.

Das D. R.-P. Nr. 50463 schützt das Kupfern gewisser vom Diamidodiphenoläther abgeleiteten substantiven Farbstoffe auf der Faser; die nachträgliche Behandlung mit Kupfersalzen übt auf die Nuance der Färbungen ebenfalls keinen wesentlichen Einfluss aus, etwa in dem Sinne, dass ein Umschlag derselben stattfände.

In dem D. R.-P. Nr. 68529 und dem Zusatzpatente Nr. 69445 werden ferner Verfahren beschrieben zum Diazotiren und Entwickeln auf der Faser, welche mit gewissen Chrombeizen färbenden Farbstoffen vorgefärbt worden ist. Die hierbei benutzten Farbstoffe sind solche, welche entweder eine Carboxylgruppe oder zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten und deshalb bekanntermaassen auf Chrombeizen ziehen.

Das Wesentliche bei dem vorgenannten Verfahren ist also die Erzeugung eines Farblackes auf der Faser, welcher den ohne Anwendung der betreffenden Metallsalze erzielten Färbungen gegenüber keinen wesentlichen Unterschied in der Nuance aufweist.

Bekannt ist schliesslich, dass die mittelst der sogen. Chromotropsäure (1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure) hergestellten, in saurem Bade roth bis violett färbenden Farbstoffe unter dem Einfluss von Metallbeizen (Chrom- oder Eisenbeizen) tief dunkle blaue bis schwarze Töne erzeugen.

Ob hierbei lediglich eine Lackbildung oder, was wahrscheinlicher ist, zugleich ein Oxydationsvorgang vorliegt, ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt; Thatsache ist, dass die Bildung der dunklen Nuance sowohl unter Anwendung von Chromsäuresalze als Chromoxydsalzen stattfindet, ohne dass wesentliche Unterschiede zwischen den auf diese Weise erhaltenen Färbungen bestehen.

Wir haben nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Farbstoffe, welche durch Combination von Diazo- oder Tetrazo-

verbindungen mit $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol, $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure, $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure entstehen, sich in Verbindung mit Metallbeizen den Farbstoffen aus der Chromotropsäure sehr ähnlich verhalten; während bei den letztgenannten Farbstoffen das Verhalten gegen Metallbeizen wohl auf der Peristellung der Hydroxylgruppen beruht, dürfte dies bei den von uns angewendeten Farbstoffen auf das Gruppenpaar $NH_2 : OH = \alpha_1 : \beta_1$ zurückzuführen sein; dass diese relative Stellung der beiden Substituenten einen solchen Einfluss auszuüben im Stande ist, war bisher aber noch nicht bekannt.

Zur Erzeugung der dunkeln Nuancen kann man entweder die Faser mit den betreffenden Farbstoffen vorfärben und durch nachträgliche Behandlung mit Metallbeizen den Uebergang in die dunkle Färbung bewirken, oder aber man beizt die Faser vorher mit einer Metallbeize an und färbt dann aus.

Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Seife aus.

Beispiele:

1. 10 kg Wolle werden mit 0,2 kg des rothen Farbstoffes aus diazotirter Naphthionsäure und $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol in essigsaurer Flotte gefärbt; man geht bei 30 bis 40° ein, steigert dann bis zum Kochen und kocht so lange, bis das Bad erschöpft ist; alsdann giebt man demselben 4 Proc. Fluorchrom zu und kocht ca. eine Stunde weiter, wodurch die rothe Nuance des Farbstoffes in Violettschwarz übergeht.

Verwendet man Kaliumbichromat und Weinsteinsäure, so erhält man eine noch dunklere Färbung, welche wohl als Chromlack eines Oxydationsproductes des Farbstoffes aufzufassen ist.

2. 10 kg Wolle werden in bekannter Weise mit Fluorchrom und Oxalsäure oder mit Kaliumchromat und Weinsteinsäure vorgebeizt und dann in kochendem Bade unter Zusatz von Essigsäure mit 2 Proc. des Farbstoffes aus Amidoazobenzol und Amidonaphtolsulfosäure (1:2:6) gefärbt; es wird so lange gekocht, bis das Bad erschöpft ist; man erhält hierbei eine tiefschwarze Färbung der Waare.

3. Zum Bedrucken von Baumwolle kann in folgender Weise verfahren werden: 80 g Stärkeverdickung, 10 ccm Traganthlösung, 10 ccm Chromacetat, 2 g des Farbstoffes aus Paranitranilin und Amidonaphtolsulfosäure (1:2:7) werden nach gutem Verrühren der Druckmasse aufgedruckt; die Waare wird etwa eine Stunde bei gelindem Druck gedämpft, geseift und gespült. Man erhält auf diese Weise ein tiefes Rothviolett.

Verwendet man in den vorstehenden Beispielen Eisenbeizen an Stelle der Chrombeizen, so werden ähnliche dunkle, aber mehr bordeauxfarbene Töne erhalten.

Selbstverständlich lassen sich bei unserem Verfahren auch Mischungen der eingangs erwähnten Farbstoffe unter sich oder mit anderen zum Nuanciren dienenden Producten verwenden.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Färben bezw. Bedrucken von Wolle und Baumwolle unter Anwendung von Azofarbstoffen, welche vermittelst $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol oder dessen Sulfosäuren als Componente dargestellt sind, darin bestehend, dass man
   a) die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe — bezw. Mischungen derselben unter sich oder mit anderen zum Nuanciren dienenden Producten — mit Metallbeizen behandelt;
   b) die Farbstoffe — bezw. Mischungen derselben unter sich oder mit anderen zum Nuanciren dienenden Producten — in Gegenwart von Metallbeizen auffärbt oder aufdruckt.
2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens das Färben und Drucken unter Anwendung der Farbstoffe, welche hergestellt sind durch Combination von $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol mit α-Diazonaphtalinsulfosäure, $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure mit Diazoazobenzol und $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure mit p-Nitrodiazobenzol.

Nr. 79120. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 74111 vom 25. December 1891.

Vom 9. Juli 1892.

Das in der Patentschrift Nr. 74111 beschriebene Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure lässt sich auch bei anderen als den in jener Patentschrift erwähnten Anilin- und Toluidinsulfosäuren anwenden, und zwar insbesondere bei folgenden:

A. Darstellung der Amidophenolsulfosäure V.

Die aus der m-Benzoldisulfosäure nach Heinzelmann dargestellte Anilindisulfosäure (Anilin-m-Disulfosäure $NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:3:5$; Beilstein's organische Chemie, II. Aufl., 2, 379) liefert beim Erhitzen mit Alkalien eine neue Sulfosäure des m-Amidophenols, die als Amidophenolsulfosäure V. bezeichnet werden soll. Zu ihrer Darstellung erhitzt man 12 kg 1.3.5-saures anilindisulfosaures Kalium mit 36 kg 50 proc. Natronlauge sieben Stunden auf 220°. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; nach dem Erkalten wird die

ausgeschiedene Amidophenolsulfosäure abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich löslich ist, in farblosen Nadeln. Im Gegensatz zu den Amidophenolsulfosäuren III. und IV., welche, mit Salzsäure auf 170° erhitzt, m-Amidophenol liefern, ist diese Säure noch bei 200° beständig. Ihr Natriumsalz ist leicht löslich im Wasser und bildet Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser; das Baryumsalz ist schwer löslich im Wasser und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen ohne Krystallwasser.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Eisenchloridreactionen der bis jetzt bekannten Amidophenolsulfosäuren in einer Lösung von 1 g Säure in 1000 g Wasser.

I.	II.	III.	IV.	V.
p-Amido-phenol-o-sulfo-säure	o-Amido-phenol-p-sulfo-säure	Amidophenol-sulfosäure III. aus sulfurirter Metanilsäure	Amidophenol-sulfosäure IV. aus Säure III. durch Umlagerung mit 66° H_2SO_4	Amidophenol-sulfosäure V. aus Anilindi-sulfosäure 1 : 3 : 5 = NH_2 : SO_3H : SO_3H
(Beilstein's organ. Chem. II. Aufl., 2, 541)		(Pat. Nr. 74111)		
schwach bläulich violett (die Säure war nicht vollständig gelöst)	intensiv kirschroth, später braun	sehr schwach röthlich	weinroth, mässig intensiv	sehr schwach bräunlich roth, aber stärker als bei III.

B. Darstellung der Amidokresolsulfosäure IV.

Die aus sulfurirtem o-Nitrotoluol durch Reduction und darauf folgende Sulfurirung dargestellte o-Toluidindisulfosäure (Ber. 18, 1885, S. 2181) liefert beim Erhitzen mit Alkalien eine neue Amidokresolsulfosäure, Säure IV.

Zur Ueberführung der Toluidindisulfosäure in die Amidokresolsulfosäure erhitzt man dieselbe mit der zwei- bis dreifachen Menge 50 proc. Natronlauge sechs Stunden auf 200°. Die Schmelze wird in derselben Weise verarbeitet, wie bei der Amidophenolsulfosäure V. angegeben ist.

Die Säure krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure IV. schwach rothviolett. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170 bis 180° wird die Sulfogruppe abgespalten und ein o-Amidokresol vom Schmelzpunkt 157° gebildet. Das Natriumsalz bildet grosse Tafeln, die an der Luft verwittern.

Zur Uebersicht sind die Eisenchloridreactionen der bis jetzt bekannten Amidokresolsulfosäuren in einer Lösung von 1 g Säure in 1000 g Wasser in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

I.	II.	III.	IV.
Amido-p-kresol-sulfosäure (Patent Nr. 45994) schwach grünlich gelb	Amido-o-kresol-sulfosäure (Patent Nr. 45994) intensiv violettroth, dann braun	Amidokresolsulfo-säure III aus disulfurirtem p-Toluidin (Patent Nr. 74111) sehr schwach röthlich	Amidokresol-sulfosäure IV aus sulfurirtem o-Nitrotoluol schwach roth-violett.

Die Säure findet Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent genannten Anilin- und Toluidin-disulfosäuren hier die Anilindisulfosäure 1 : 3 : 5 ($NH_2 : SO_3H : SO_3H$) und die o-Toluidindisulfosäure (aus sulfurirtem o-Nitrotoluol durch Reduction und nachfolgende Sulfurirung dargestellt) zwecks Gewinnung der Amidophenolsulfosäure V. und der Amidokresolsulfosäure IV. unter Benutzung des durch Patent Nr. 44792 geschützten Verfahrens mit Alkalien bei 200 bis 210° verschmilzt.

Nr. 79165. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother bis violetter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-mono- und -$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 57021 vom 7. Juni 1890.

Vom 24. März 1891.

Es ist bekannt, dass sich die bislang als Farbstoffcomponenten angewendeten Sulfosäuren von Naphtolen und Dioxynaphtalinen unter gewöhnlichen Bedingungen — also beim Arbeiten mit verdünnten alkalischen Lösungen derselben — nur schwierig, theilweise überhaupt nicht mit den Diazophenolen zu vereinigen vermögen. Erst bei Anwendung möglichst concentrirter Lösungen der Componenten und unter Anwendung von Kochsalz und Soda lässt sich die Kuppelung zwar bewerkstelligen, doch immer nur mit wenig guten Ausbeuten.

Aus diesem Grunde hat Peter Griess in der Patentschrift Nr. 3224 auch nur Substitutionsproducte von Diazophenolen, vor allem Diazonitrophenole, Diazochlorphenole angewendet, welche sich leicht mit Phenolen und Naphtolen in alkalischen Lösungen combiniren lassen.

In essigsaurer Lösung gelingt jedoch meist die Darstellung der

Farbstoffe überhaupt nicht. Es sind auch bislang keine Farbstoffe aus Diazophenolen in den Handel gelangt.

Merkwürdiger Weise vermögen sich auch die Sulfosäuren des $\alpha_1 \beta_4$-Dioxynaphtalins in alkalischer Lösung nicht mit den Diazophenolen zu vereinigen.

Es findet hierbei überhaupt keine Reaction statt oder wenigstens keine solche, welche zur Bildung brauchbarer Farbstoffe führt.

Entgegen den bisherigen Erfahrungen lassen sich die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren in essigsaurer Lösung (auch in verdünnter) sehr leicht mit den Diazophenolen combiniren und so entstehen Farbstoffe, deren werthvolle Eigenschaften eine grosse technische Verwendung in Aussicht stellen und die hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften den in dem Patente Nr. 57021 und dessen Zusätzen Nr. 73551 und 75356 beschriebenen Farbstoffen analog sind. Die neuen Farbstoffe besitzen eine bedeutende Farbkraft, färben Wolle im sauren Bade in sehr klaren, blaurothen bis violetten Tönen an, egalisiren in vorzüglicher Weise und sind so eigentlich dazu berufen, die rothen und violetten sauren Rosanilinfarbstoffe zu ersetzen, weil sie wesentlich lichtechter als die letzteren sind.

Besonders werthvolle Producte erhält man, wenn man die Diazoderivate des p-Amidophenols bezw. m-Amido-o-kresols ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) mit den Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalins combinirt.

Unter den letzteren gelangen zur Verwendung:

1. die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure),

2. die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure).

Beispiel: 1 kg p-Amidophenol wird in üblicher Weise mit einer Lösung von 0,7 kg Natriumnitrit diazotirt und die Diazoverbindung in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 2,7 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron eingetragen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt sofort. Nach 24stündigem Stehen wird erwärmt und nach Zusatz von Kochsalz der Farbstoff abfiltrirt und gepresst. Derselbe färbt Wolle im sauren Bade schön klar violett.

In ähnlicher Weise gewinnt man die analogen Farbstoffe aus anderen Amidophenolen oder aus Amidokresolen etc. Wenn man z. B. in obigem Beispiele einerseits an Stelle von p-Amidophenol m-Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) oder andererseits an Stelle der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure verwendet, so resultiren gleichfalls werthvolle violette bezw. blaustichig rothe Farbstoffe.

Die Nuancen, welche von einigen typischen Repräsentanten dieser Farbstoffe auf Wolle in saurem Bade erhalten werden, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus diazotirtem:

1. p-Amidophenol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure . . . . violett,
2. p-Amidophenol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure . . . . violett,
3. m-Amido-o-kresol- + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure . . . . blauroth,
4. m-Amido-o-kresol- + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure . . . . blauroth.

Die Nuancen auf chromgebeizter Wolle sind im Allgemeinen blauschwarz.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 57021 bezw. der Zusatzpatente Nr. 73551 und 75356 zur Darstellung violetter und rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen hier die Diazoverbindungen von Amidophenolen, Amidokresolen etc., wie p-Amidophenol, m-Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1:2:5$) mit der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure combinirt.

Nr. 79166. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-mono- und -$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 57021 vom 7. Juni 1890.

Vom 14. Juli 1891.

In der Patentschrift Nr. 79165 (Zusatz zum Patente Nr. 57021) sind violette bezw. blaurothe Azofarbstoffe beschrieben, welche entstehen, wenn man an Stelle der im Hauptpatente Nr. 57021 und dem Zusatzpatente Nr. 73551 angewendeten Diazoverbindungen die Diazoderivate von Amidophenolen bezw. Amidokresolen, wie p-Amidophenol, m-Amido-o-kresol, auf die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren S, nämlich $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure, einwirken lässt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde nun erkannt, dass ebenfalls ein technischer Fortschritt erzielt wird, wenn die letztgenannten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren S mit den Diazoverbindungen von p-Amido-o-phenolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol bezw. $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol combinirt werden.

Als besonders werthvoll haben sich bis jetzt erwiesen:

1. derjenige Farbstoff, welcher bei der Einwirkung von diazotirter p-Amido-o-phenolsulfosäure auf $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure entsteht;

2. diejenigen Farbstoffe, welche durch Kuppeln von diazotirtem $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol bezw. $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure gewonnen werden.

Beispiele:

1. Farbstoff aus p-Amido-o-phenolsulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure.

Man lässt die in bekannter Weise aus 18,9 kg p-Amido-o-phenolsulfosäure mittelst 7 kg Natriumnitrit bereitete wässerige Diazolösung in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte und mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron einfliessen und scheidet nach mehrstündigem Stehenlassen den Farbstoff durch Aussalzen ab. Nach dem Abfiltriren und Trocknen bildet derselbe ein grauschwarzes Pulver; er färbt Wolle in saurem Bade rothviolett.

2. Farbstoff aus $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Die aus 15,9 kg $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol bereitete Diazolösung wird in eine mit Essigsäure angesäuerte und mit Natriumacetat versetzte wässerige Lösung von 36,4 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosaurem Natrium einlaufen gelassen. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendigt. Man salzt den Farbstoff aus und filtrirt ihn ab. Nach dem Trocknen stellt derselbe ein rothbraunes Pulver dar; er färbt Wolle in saurem Bade rein blau.

Die nach diesem Verfahren unter Verwendung der genannten Componenten erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf gewöhnlicher Wolle in saurem Bade die folgenden Nuancen:

Farbstoff aus diazotirtem:

p-Amido-o-phenolsulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure	rothviolett,
$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-a_2-monosulfosäure	blauviolett,
$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $a_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	blau,
$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure	blauroth,
$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	blauroth.

Auf chromirter Wolle erhält man im Allgemeinen blauschwarze Nuancen.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 79165 (Zusatz zum Patente Nr. 57021) zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren S, darin bestehend, dass

man an Stelle der dort verwendeten Diazoproducte hier 1. die Diazoverbindung der p-Amido-o-phenolsulfosäure mit der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure, oder 2. die Diazoverbindung des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols bezw. $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtols mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure combinirt.

Nr. 79171. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe mittelst der Sulfosäure der aus p-Amidobenzylanilin erhaltenen acetonunlöslichen Thiobase.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 2. December 1893.

In der Patentschrift Nr. 75674 sind zwei schwefelhaltige Basen beschrieben, erhalten durch Einwirkung von Schwefel auf das p-Amidobenzylanilin bei höherer Temperatur. In einer anderen Patentschrift, Nr. 77355, sind Sulfosäuren dieser Basen beschrieben. In beiden Patentschriften ist erwähnt, dass diese Basen bezw. ihre Sulfosäuren noch diazotirbare Amidogruppen enthalten. Bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes wurde nun gefunden, dass sich die Diazoverbindung der Sulfosäure der acetonunlöslichen Basis (Thiobasis II) mit aromatischen Basen oder Phenolen bezw. deren Sulfosäuren zu orangegelben, rothen bis blauvioletten Azofarbstoffen vereinigt, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im schwach sauren Bade zu färben.

Beispiel I.

Farbstoff aus diazotirter Thiobasis II. Sulfosäure + α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (Nevile u. Winther).

33 kg Thiobasis II. Sulfosäure werden in der nöthigen Menge Soda und 1000 Liter Wasser aufgelöst, hierauf mit 27 kg Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung mit 7 kg Nitrit, gelöst im doppelten Gewicht Wasser, diazotirt. Die Diazotirung vollzieht sich rasch und vollständig, die Diazoverbindung ist in Wasser unlöslich.

Die Diazoverbindung lässt man nun rasch unter gutem Rühren einfliessen in eine Lösung von 30 kg α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Natronsalz in 300 Liter Wasser und 15 kg calcinirter Soda.

Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist vollendet, sobald alles klar gelöst ist. Man erwärmt nun die tiefrothe Lösung auf 60 bis 70°, filtrirt und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff mit Kochsalz. Derselbe wird, wenn nöthig, nochmals umgelöst, filtrirt und ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er löst sich in kaltem Wasser mit rother Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle im essigsauren Bade seif- und lichtecht roth; die Färbung ist säureecht.

Beispiel II.

Farbstoff aus Thiobasis II. Sulfosäure + m-Phenylendiamin.

Die Diazotirung wird wie in Beispiel I. ausgeführt.

Hierauf lässt man die Diazoverbindung einfliessen in eine Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin in 250 Liter Wasser, versetzt mit 25 kg Natriumacetat (krystall.).

Die Isolirung des Farbstoffes erfolgt wie im Beispiel I. Er färbt ungebeizte Baumwolle im neutralen, schwach alkalischen oder schwach sauren Bade orangegelb.

Dargestellt wurden nachfolgende Farbstoffe dieser Gruppe:

Diazotirte Thiobasis II. Sulfosäure combinirt mit	färbt ungebeizte Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R	blauroth
α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (Nevile-Winther)	roth
α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	blaurosa
Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 38281 [Rudolf u. Gürke])	blaurosa
α-Naphtoldisulfosäure ε (Patente Nr. 45776 und Nr. 52724)	gelblich rosa
Schäffer'sche β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure	gelbroth
α_1-Naphtol-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure (Patent Nr. 56058)	rosa
α-Naphtosultondisulfosäure	rosa
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Chromotrop)	rothviolett
Dioxynaphtalindisulfosäure G	blauroth
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H	blauviolett
m-Phenylendiamin	gelborange
m-Toluylendiamin	rothorange

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der Sulfosäure der durch Patent Nr. 75674 geschützten acetonunlöslichen schwefelhaltigen Basis („Thiobasis") auf aromatische Amine, Phenole oder deren Sulfosäuren einwirken lässt.
2. Als besondere Ausführungsform des durch 1. geschützten Verfahrens die Einwirkung der dort genannten Diazoverbindung auf folgende Körper:

   β-Naphtoldisulfosäure R,
   α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (Nevile-Winther),
   α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571),
   Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 38281) [Rudolf u. Gürke],
   α-Naphtoldisulfosäure ε (Patente Nr. 45776 und 52724),
   Schäffer'sche β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure,
   α_1-Naphtol-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure (Patent Nr. 56058),
   α-Naphtosultondisulfosäure,
   $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Chromotrop),

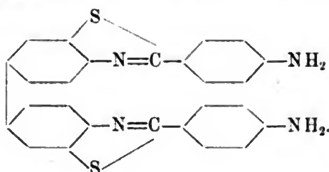
Dioxynaphtalinsulfosäure G,
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure H,
m-Phenylendiamin,
m-Toluylendiamin.

Nr. 79206. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Benzodithiotoluidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 11. Mai 1894.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 78162 entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. Schwefel auf Benzidin eine neue Thiobase, welcher nach den seitherigen Untersuchungen höchstwahrscheinlich die durch nachstehende Formel ausgedrückte Constitution zukommt:



Diese Base wird als Benzodithiotoluidin bezeichnet; sie lässt sich zur Herstellung direct färbender Disazofarbstoffe verwenden, welche sich durch grosse Verwandtschaft zur Faser, sowie durch Echtheit auszeichnen.

Die Disazofarbstoffe, welche sich von dieser Base ableiten, zeigen gegenüber den entsprechenden Combinationsproducten aus Tetrazodiphenyl verschiedene wesentliche und nicht vorauszusehende Unterschiede. Ihre Nuance ist durchweg eine ganz bedeutend gelbere bezw. röthere; während z. B. aus Benzidin und Naphtolsulfosäuren violette bis blaue Farbstoffe erhalten werden, rothe Farbstoffe dagegen nur unter Anwendung von Naphtylaminsulfosäuren, liefert im Gegensatz hierzu das Benzodithiotoluidin auch mit Naphtolsulfosäuren rothe Farbstoffe; da dieselben überdies säureecht sind, so liegt auch nach dieser Richtung hin ein Fortschritt vor.

Es ist weiterhin bemerkenswerth, dass die Farbstoffe aus dem Benzodithiotoluidin trotz des grösseren Moleculs dieser Base doch leicht, ja zum Theil besser löslich sind, als die entsprechenden Combinationsproducte aus Benzidin; dies ist ein Umstand, der z. B. bei dem Farbstoff aus Benzodithiotoluidin und Salicylsäure gegenüber dem schwer löslichen Chrysamin als ein ganz wesentlicher Vorzug angesehen werden muss.

Es können aus der neuen Base sowohl einfache wie gemischte Disazofarbstoffe hergestellt werden.

Beispiel I.

35 kg Benzodithiotoluidinsulfat werden in Wasser vertheilt und auf Zusatz von 125 kg Salzsäure von 20° B. und einer Lösung von 14 kg Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur diazotirt. Die gelb gefärbte Lösung der Diazoverbindung wird, wenn nöthig, filtrirt und man lässt dieselbe alsdann zu einer Lösung von 50 kg β_1-naphtol-α_4-sulfosaurem Natron, welche mit 120 kg Soda versetzt wurde, einlaufen. Es wird mehrere Stunden lang gerührt, angewärmt, gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle im Seifen- bezw. Salzbade kirschroth.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel die β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure durch äquivalente Mengen anderer Componenten, so lassen sich eine Reihe direct färbender Farbstoffe von verschiedenen Nuancen erhalten. Von der Natur der einzuführenden Componenten hängt es dabei ab, ob die Farbstoffcombinationen in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung zu erfolgen hat. So färben z. B. die Farbstoffe aus Salicylsäure gelb, aus Naphthionsäure scharlachroth, aus α-Naphtoldisulfosäure ε violett und aus γ-Amidonaphtolmonosulfosäure graubraun (in alkalischer Lösung combinirt).

Beispiel II.

Die, wie in Beispiel I. angegeben, aus der neuen Thiobase hergestellte Tetrazoverbindung combinirt man zunächst mit 15 kg Salicylsäure bei Gegenwart von 13 kg Natronlauge und 120 kg Soda. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist, fügt man eine Lösung von 25 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron hinzu. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle roth.

In analoger Weise lassen sich aus der neuen Base andere gemischte Farbstoffe von gelber, rother, violetter, brauner bis grauer Nuance herstellen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung direct färbender Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins combinirt
   a) mit 2 Mol. eines und desselben Componenten (Amine, Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren),
   b) mit 2 Mol. unter einander verschiedener Componenten.
2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins combinirt

a) mit 2 Mol. β_1 - Naphtol - α_4 - monosulfosäure, Salicylsäure, Naphthionsäure, α - Naphtoldisulfosäure ε und γ - Amidonaphtolmonosulfosäure,

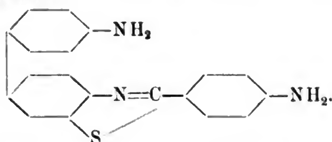
b) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1 -Naphtol- α_2 - monosulfosäure oder γ-Amidonaphtolmonosulfosäure.

Nr. 79207. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Benzothiotoluidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 11. Mai 1894.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 78162 entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Schwefel auf Benzidin eine neue Thiobase, welcher nach den seitherigen Untersuchungen höchstwahrscheinlich die durch nachstehende Formel ausgedrückte Constitution zukommt:



Diese Base wird als Benzothiotoluidin bezeichnet. Sie lässt sich zur Herstellung direct färbender Disazofarbstoffe verwenden, welche sich durch grosse Verwandtschaft zur Faser, sowie durch Echtheit auszeichnen.

Die Disazofarbstoffe, welche sich von dieser Base ableiten, zeigen gegenüber den entsprechenden Combinationsproducten aus Tetrazodiphenyl verschiedene wesentliche und nicht vorauszusehende Unterschiede. Ihre Nuance ist durchweg eine ganz bedeutend gelbere bezw. röthere; während z. B. aus Benzidin und Naphtolsulfosäure violette bis blaue Farbstoffe erhalten werden, rothe Farbstoffe dagegen nur unter Anwendung von Naphtylaminsulfosäuren, liefert im Gegensatz hierzu das Benzothiotoluidin auch mit Naphtolsulfosäuren rothe Farbstoffe; da dieselben überdies säureecht sind, so liegt auch nach dieser Richtung hin ein Fortschritt vor.

Es ist weiterhin bemerkenswerth, dass die Farbstoffe aus dem Benzothiotoluidin trotz des grösseren Molecüls dieser Base doch leicht, ja zum Theil besser löslich sind, als die entsprechenden Combinationsproducte aus Benzidin; dies ist ein Umstand, der z. B. bei dem Farbstoff aus Benzothiotoluidin und Salicylsäure gegenüber dem schwer löslichen Chrysamin als ein ganz wesentlicher Vorzug angesehen werden muss.

Von den Farbstoffen aus der gleichfalls in der Patentschrift Nr. 78162 beschriebenen Base, welche durch Einwirkung von 2 Mol.

Schwefel und 2 Mol. p-Toluidin auf Benzidin entsteht und in der Patentschrift Nr. 79206 als Benzodithiotoluidin bezeichnet worden ist, unterscheiden sich die Farbstoffabkömmlinge des Benzothiotoluidins durchweg durch eine röthere bezw. bläulichere Nuance.

Es können aus der neuen Base sowohl einfache wie gemischte Disazofarbstoffe hergestellt werden.

Beispiel I.

41,5 kg Benzothiotoluidinsulfat werden in Wasser vertheilt und auf Zusatz von 125 kg Salzsäure auf 20° B. mit einer Lösung von 14 kg Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur diazotirt. Die gelb gefärbte Lösung der Diazoverbindung wird, wenn nöthig, filtrirt; man lässt dieselbe alsdann zu einer Lösung von 50 kg β_1-naphtol-α_4-sulfosaurem Natron, welche mit 120 kg Soda versetzt wurde, einlaufen. Es wird mehrere Stunden lang gerührt, angewärmt, gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle im Seifen- bezw. Salzbade kirschroth.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel die β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure durch äquivalente Mengen anderer Componenten, so lassen sich eine Reihe directfärbender Farbstoffe von verschiedenen Nuancen erhalten. Von der Natur der einzuführenden Componenten hängt es dabei ab, ob die Farbstoffcombination in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung zu erfolgen hat. So färben z. B. die Farbstoffe aus Salicylsäure gelb, aus Naphthionsäure scharlachroth, aus α-Naphtoldisulfosäure ε violett und aus γ-Amidonaphtolmonosulfosäure graubraun (in alkalischer Lösung combinirt).

Beispiel II.

Die, wie in Beispiel I. angegeben, aus der neuen Thiobase hergestellte Tetrazoverbindung combinirt man zunächst mit 15 kg Salicylsäure bei Gegenwart von 13 kg Natronlauge und 120 kg Soda. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist, fügt man eine Lösung von 25 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron hinzu. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle roth.

Bei Anwendung anderer Componenten in analoger Weise entstehen gelbe, rothe, violette, braune bis graue gemischte Farbstoffe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung directfärbender Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins combinirt
   a) mit 2 Mol. eines und desselben Componenten (Amine, Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren),
   b) mit 2 Mol. unter einander verschiedener Componenten.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins combinirt
   a) mit 2 Mol. β_1-Naphtol-α_4-monosulfosäure, Salicylsäure, Naphthionsäure, α-Naphtoldisulfosäure ε und γ-Amidonaphtolmonosulfosäure,
   b) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure oder γ-Amidonaphtolmonosulfosäure.

Nr. 79214. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffs aus p-Amidophenylbenzthiazol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 63951 vom 20. October 1888.

Vom 26. Juni 1894.

Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 63951 das Dehydrothioxylidin durch das aus p-Tolidin, Anilin und Schwefel entstehende p-Amidophenylbenzthiazol (s. französische Patentschrift Nr. 216086) ersetzt und die Diazoverbindung aus dieser Base mit α-Naphtol-ε-disulfosäure combinirt, so entsteht ein rother Azofarbstoff, welcher Baumwolle gelblich rosa färbt; derselbe besitzt gegenüber Alkalien, Säure und Licht die gleiche Beständigkeit wie die Farbstoffe des Hauptpatentes und der Zusatzpatente. Er unterscheidet sich jedoch von diesen durch eine für viele Zwecke sehr erwünschte gelblichere Nuance.

Die Darstellung des Farbstoffes schliesst sich völlig der im Hauptpatente beschriebenen an; man hat nur die dort angegebene Menge des Dehydrothio-m-xylidins durch 13,7 kg des p-Amidophenylbenzthiazolsulfats zu ersetzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct gelblichroth färbenden Azofarbstoffs, darin bestehend, dass man in dem Patente Nr. 63951 das daselbst angewendete Dehydrothioxylidin durch p-Amidophenylbenzthiazol ersetzt.

Nr. 79425. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidotriazinen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 23. Februar 1894.

In der Patentschrift Nr. 76491 und deren Zusatz Nr. 78006 ist ein Verfahren zur Herstellung einer neuen als „Amidotriazine" bezeichneten Gruppe von Körpern beschrieben, deren einfachste Repräsentanten die aus Diamidoazobenzol und Benzaldehyd entstehende Base $C_{19}H_{16}N_4$ bezw. deren Sulfosäuren sind.

Die nach dem Verfahren der Ansprüche 1. und 2. der vorerwähnten Patente dargestellten Körper lassen sich zur Herstellung von Azofarbstoffen verwenden; ihre Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen liefern bei der Combination mit Aminen, Diaminen, Phenolen, Amidophenolen oder den Sulfosäuren und Carbonsäuren dieser Substanzen werthvolle Farbstoffe, die sich durch feurige Nuancen, Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Alkalien und Säuren auszeichnen.

Diejenigen Amidotriazine, welche einen rein basischen Charakter besitzen, liefern in der Regel wasserlösliche Farbstoffe dann, wenn ihre Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren combinirt werden; Amidotriazine, welche saure Gruppen, Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, seien dieselben nun in dem Chrysoidin schon vorhanden gewesen oder erst durch nachfolgende Sulfurirung des Amidotriazins eingeführt bezw. vermehrt worden, können dagegen in der Regel auch mit Aminen, Diaminen, Phenolen und Amidophenolen zu wasserlöslichen Producten combinirt werden.

Einen Einfluss auf die tinctoriellen Eigenschaften üben sowohl die mit den Amidotriazinen zu vereinigenden Componenten, als auch namentlich die zur Verwendung gelangenden Amidotriazine selbst aus; wesentlich bestimmend für den letzteren Einfluss ist das dem Amidotriazin zu Grunde liegende Glied der Chrysoidingruppe; Amidotriazine, welche Naphtalinreste enthalten, liefern etwas dunklere Nuancen, ebenso diejenigen Amidotriazine, welche Diphenylreste enthalten; diejenigen Farbstoffe, welche sich von Amidotriazinen ableiten, bei deren Herstellung Diamine zur Verwendung gelangten, haben ausserdem Affinität zur vegetabilischen Faser; dagegen ist, was die Nuance betrifft, im Allgemeinen kein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den entsprechenden Farbstoffen, welche von basischen Amidotriazinen oder von Sulfosäuren derselben abgeleitet sind.

Die Herstellung der neuen Farbstoffe mag an nachfolgenden typischen Beispielen erläutert werden:

I. 30 kg des Amidotriazins aus Benzaldehyd und Diamidoazobenzol werden mittelst 7 kg Nitrit in saurer Lösung diazotirt; die als Niederschlag ausgeschiedene schwer lösliche Diazoverbindung lässt man in eine bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 35 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium (R-Salz) einlaufen. Der gebildete Farbstoff scheidet sich nahezu völlig aus. Er färbt Wolle in saurem Bade schön roth.

In analoger Weise lassen sich rothe bis violettrothe Farbstoffe darstellen, wenn die Naphtoldisulfosäure durch andere Sulfosäuren der Naphtole, Dioxynaphtaline und Amidonaphtole ersetzt wird.

II. 38 kg der durch Sulfuriren des in Beispiel I. erwähnten Amidotriazins entstandenen Monosulfosäure werden mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Die in Wasser lösliche Diazoverbindung lässt man alsdann in

eine ätzalkalische Lösung von 14 kg Salicylsäure einfliessen. Aus der entstehenden gelben Lösung fällt man den leicht löslichen Farbstoff in Form der freien Farbstoffsäure durch Zusatz von Kochsalz und Säure aus. Er färbt Wolle in saurem Bade oder unter Anwendung von Chrombeizen gelb.

In analoger Weise kann die vorstehende Diazoverbindung mit Aminen, Phenolen etc. combinirt werden, wobei Farbstoffe entstehen, deren Nuancen von orange bis roth, rothbraun und rothviolett gehen.

III. 46 kg der durch Sulfuriren des in Beispiel I. erwähnten Amidotriazins dargestellten Disulfosäure werden diazotirt und mit der dem Nitritverbrauch entsprechenden Menge β-Naphtol in ätzalkalischer Lösung combinirt; aus der mit Säure neutralisirten Lösung wird der leicht lösliche Farbstoff durch Kochsalz niedergeschlagen; er färbt Wolle gelbstichig roth.

Gelbe, rothe, braunrothe und violette Farbstoffe entstehen beim Ersatz des β-Naphtols durch andere Componenten, Amine, Phenole u. s. w.

IV. 36 kg des Amidotriazins aus p-Nitranilin, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden mit der entsprechenden Menge Nitrit diazotirt und in die alkalische Lösung von 36 kg α-naphtol-ε-disulfosaurem Natrium einlaufen gelassen; nach ca. 12 stündigem Rühren wird aufgewärmt und der Farbstoff ausgesalzen und abgepresst. Er löst sich in Wasser mit kirschrother Farbe und färbt Wolle in saurem Bade bläulich roth.

V. 55,4 kg des Amidotriazins aus $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden diazotirt und in eine Lösung von 22 kg Resorcin in 50 Liter Natronlauge von 40° B. und 1000 Liter Wasser unter gutem Rühren einlaufen gelassen. Nach Stehenlassen über Nacht wird aufgewärmt; der leicht lösliche Farbstoff wird am besten in Form der freien Farbstoffsäure durch Säurezusatz abgeschieden, abfiltrirt und gepresst. Er färbt Wolle in saurem Bade braungelb.

VI. 40,7 kg des Amidotriazins aus Diamidostilbendisulfosäure, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden diazotirt und in die soda-alkalische Lösung von 23,9 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure unter Eiskühlung und gutem Rühren einfliessen gelassen. Nach eintägigem Stehen wird aufgewärmt, ausgesalzen, abfiltrirt und gepresst. Der in Wasser sehr leicht lösliche Farbstoff färbt Wolle in saurem, Baumwolle im Seifenbade mit corinthefarbener Nuance an.

VII. 31,6 kg des Amidotriazins aus Benzidin, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden diazotirt und in essigsaurer Lösung combinirt mit 24,5 kg naphtylaminsulfosaurem Natrium F. Nach längerem Rühren wird aufgewärmt und der Farbstoff in Natriumsalz übergeführt, ausgesalzen, abfiltrirt und gepresst. Er ist in Wasser ziemlich schwer löslich und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle orangefarbene Töne.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Anwendung der in den Patentschriften Nr. 76491 und Nr. 78006 gekennzeichneten Gruppe von Amidotriazinderivaten, darin bestehend, dass man die Diazo- oder Tetrazoverbindungen dieser Substanzen combinirt mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren.

Nr. 79471. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 69095 vom 14. Mai 1890.

Vom 27. October 1891.

In weiterer Verfolgung des Patentes Nr. 69095 wurde gefunden, dass ausser den im Haupt- und Zusatzpatente erwähnten Basen auch noch die Diazoverbindungen nachstehend im Patentanspruche angeführter Basen, combinirt mit der Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes, werthvolle Farbstoffe liefern.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist demjenigen des Hauptpatentes vollständig gleich, ebenso sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe dieselben, wie diejenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes.

Die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus:	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Ch… farb…
Amidonaphtolsulfosäure R	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Blauviolett	Fuchsinroth	Violettroth	Sch…
Amidonaphtolsulfosäure G	Dunkelbraun	Ponceauroth	Weinroth	Ziegelroth	Violettroth	Ponceauroth	Violettroth	Sch…
m-Phenylenoxaminsäure	Schwarz	Rothviolett	Gelbroth	Violettroth	Blauviolett	Gelbroth	Blauschwarz	T… K… sch…
m-Toluylenoxaminsäure	Braun	Eosinroth	Eosinroth	Weinroth	Rothviolett	Gelbroth	Carmoisinroth	T… sch…
Pikraminsäure	Rothbraun	Eosinroth	Eosinroth	Gelbroth	Violettroth	Gelbroth	Carmoisinroth	K… sch…
α_1-Nitro-β_1-naphtylamin	Schwarz	Violettroth	Violettroth	Weinroth	Grünblau	Violettroth	Rothviolett	Sch…
p-Nitro-m-amidoazobenzolsulfosäure	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettblau	Grünblau	Fuchsinroth	Braunroth	T… sch…
Dinitro-m-amidodiphenylamin	Schwarzbraun	Ponceauroth	Ponceauroth	Gelbroth	Rothviolett	Gelbroth	Carmoisinroth	K… sch…

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man

an Stelle der im Hauptpatente genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindungen nachbenannter Basen mit derselben Dioxynaphtalindisulfosäure combinirt:

Amidonaphtolsulfosäure R des Patentes Nr. 53076,
Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53076,
m-Phenylenoxaminsäure, entstanden durch Condensation von m-Phenylendiamin und Oxalsäure,
m-Toluylenoxaminsäure, entstanden durch Condensation von m-Toluylendiamin und Oxalsäure,
Pikraminsäure,
Nitronaphtylamin ($\alpha_1 \beta_1$),
p-Nitro-m-amidoazobenzolsulfosäure,
Dinitro-m-amidodiphenylamin.

Nr. 79563. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer grüner Polyazofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. Juli 1892.

Die aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung durch Kuppeln mit 1 Mol. Amidonaphtoläthersulfosäure entstehenden Zwischenproducte sind insofern von besonderem technischen Werthe, als sie sich nach dem Weiterdiazotiren durch Combination mit gewissen Dioxynaphtalinsulfosäuren in äusserst werthvolle Farbstoffe überführen lassen.

Unter den Amidonaphtoläthersulfosäuren haben sich diejenigen zwei als besonders brauchbar erwiesen, welche aus β_1-Naphtol-β_3-monosulfosäure bezw. β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure durch auf einander folgendes Aethyliren, Nitriren und Reduciren entstehen, und welche der Kürze wegen als α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure bezw. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure bezeichnet werden sollen.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, 1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure und 2 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S.

Die aus 18,4 kg Benzidin (1 Mol.) in salzsaurer Lösung auf übliche Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung lässt man in eine schwach essigsaure Auflösung von 26,7 kg α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure (1 Mol.) einfliessen und lässt unter Umrühren 12 Stunden lang in der Kälte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit setzt man eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit zu und diazotirt durch langsamen Zusatz von Salzäure.

Nach ca. 24 Stunden filtrirt man die Tetrazoverbindung ab und trägt dieselbe in eine mit 140 kg essigsaurem Natron und etwas Essig-

säure versetzte wässerige Lösung von 72,8 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-disulfosaurem Natron (2 Mol.) ein.

Zur Beendigung der Umsetzung wird auf 90⁰ erwärmt und der Farbstoff hierauf durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt.

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blaugrau.

In analoger Weise werden diejenigen Farbstoffe gewonnen, welche an Stelle von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S als letzte Componente die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S enthalten. Die Kuppelung findet auch bei dieser Säure vortheilhaft in schwach essigsaurer Lösung statt.

Das im obigen Beispiel skizzirte Verfahren lässt sich ferner ohne Aenderung anwenden, wenn die α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure durch die isomere α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure ersetzt wird.

Die genannten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren lassen sich zur Darstellung werthvoller Farbstoffe weiter benutzen, wenn man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazo-o-ditolylchlorid, bezw. Tetrazo-o-diphenoläther durch Combination entweder mit 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure bezw. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure oder mit je 1 Mol. dieser beiden Amidonaphtoläthersulfosäuren entstehenden, noch zwei freie Amidogruppen enthaltenden Zwischenproducte weiter diazotirt und mit 2 Mol. obiger Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure und 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

18,4 kg Benzidin werden in salzsaurer Lösung in üblicher Weise mittelst 14 kg Nitrit diazotirt, und die so erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung (1 Mol.) lässt man in eine schwach essigsaure oder alkalische Auflösung von 53,4 kg α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure (2 Mol.) einfliessen, erwärmt mehrere Tage bei 50⁰ und zuletzt kurze Zeit bei 90⁰, macht, falls in saurer Lösung gekuppelt wurde, alkalisch und isolirt durch Aussalzen, Abfiltriren und Abpressen das Zwischenproduct.

Letzteres wird mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 14 kg Nitrit (2 Mol.) angeschlämmt und durch langsamen Zusatz von Salzsäure diazotirt. Das fertige Tetrazochlorid wird nach 24 Stunden abfiltrirt und in die mit ca. 100 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 52,4 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron (2 Mol.) eingetragen. Man erwärmt schliesslich, um die Reaction zu Ende zu führen, kurze Zeit bei 90⁰ und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

	+ 2 Mol.	Nuancen in 1/2 proc. Ausfärbungen
Tetrazodiphenyl +		
1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grünstichig blau
	" -α-disulfosäure S	blaugrau
1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grünstichig blau
	" -α-disulfosäure S	graublau
2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grün
	" -α-disulfosäure S	"
2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	"
	" -α-disulfosäure S	"
Tetrazoditolyl +		
1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grünstichig blau
	" -α-disulfosäure S	grünblau
1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grünstichig blau
	" -α-disulfosäure S	grünblau
2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grün
	" -α-disulfosäure S	"
2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	"
	" -α-disulfosäure S	"
Tetrazodiphenoläther +		
1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	blau
	" -α-disulfosäure S	blaugrau
1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grünblau
	" -α-disulfosäure S	"
2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grün
	" -α-disulfosäure S	grüngrau
2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	" -α-monosulfosäure	grün
	" -α-disulfosäure S	grüngrau

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle rein grün.

Ersetzt man in letzterem Beispiel einerseits die α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure durch die gleiche Menge der isomeren α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure, und verwendet man andererseits an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S, so erhält man in gleicher Weise die analogen Producte.

Nach dem gleichen Verfahren können auch gemischte Producte

erhalten werden, indem man die Tetrazoverbindungen der obigen Diamine zuerst mit 1 Mol. der einen und dann mit 1 Mol. der anderen Amidonaphtoläthersulfosäure combinirt und die so erhaltenen Zwischenproducte nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Mol. der genannten Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt.

Die Nuancen, welche von den aufgezählten, mittelst 1 oder 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläthersulfosäuren erhaltenen Farbstoffen auf ungebeizter Baumwolle erzeugt werden, und welche sich durch hervorragende Echtheit gegen Licht und Seife auszeichnen, sind in der Tabelle auf voriger Seite angegeben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen gemäss dem durch das Patent Nr. 58306 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazo-o-ditolylchlorid bezw. Tetrazo-o-diphenoläther entweder mit 1 Mol. der aus β_1-Naphtol-β_3- bezw. -β_4-monosulfosäure durch auf einander folgendes Aethyliren, Nitriren und Reduciren entstehenden α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure bezw. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure oder mit 2 Mol. einer bezw. mit je 1 Mol. dieser beiden Amidonaphtoläthersulfosäuren combinirt und auf die so erhaltenen Zwischenproducte nach dem Weiterdiazotiren 2 Mol. der folgenden Dioxynaphtalinsulfosäuren einwirken lässt:

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (erhältlich aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S (erhältlich aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien).

Nr. 79583. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen mit der Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 8. Mai 1894.

Trägt man Nitroso-β-naphtol in eine auf ca. 50° erwärmte concentrirte Lösung von Natriumbisulfit ein, so löst sich das Nitrosonaphtol anfangs mit brauner Farbe auf. Nach kurzer Zeit wird die Masse plötzlich unter starker Selbsterwärmung dick, indem sich silbergraue Kryställchen ausscheiden, die das Natronsalz einer Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols bilden. Diese Natriumbisulfitverbindung lässt sich im Gegensatze zum freien Nitrosonaphtol mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combiniren, welche sowohl ungebeizte Wolle im sauren Bade als auch chromgebeizte Wolle in braunen Tönen anfärben.

In nachstehender Tabelle sind die aus der Natriumbisulfitverbin-

dung des Nitroso-β-naphtols und verschiedenen Diazoverbindungen zu erhaltenden Farbstoffe zusammengestellt:

Diazotirte Base	färbt Wolle im sauren Bade	auf Chromsud
Anilin	schmutzig gelb	gelbbraun
o-Toluidin	gelbbraun	rothbraun
p-Nitranilin	schmutzig gelb	gelbbraun
Benzidin	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylamin	gelbbraun	rothbraun
β-Naphtylamin	gelbbraun	chokoladenbraun
Naphthionsäure	braunroth	rothbraun
β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure	braungelb	röthlich braun

Besonders werthvoll sind die mittelst der Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins hergestellten Farbstoffe.

Die Herstellung der Farbstoffe geschieht nach den allgemein bekannten Methoden derart, dass man 14,4 kg Naphtylamin mittelst Salzsäure und salpetrigsaurem Natron in die Diazoverbindung überführt und letztere unter gutem Umrühren in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung der Natriumsulfitverbindung aus 17,3 kg (1 Mol.) Nitroso-β-naphtol einlaufen lässt. Der entstehende Farbstoff kann sofort mit Salz abgeschieden werden.

Die Farbstoffe aus den beiden Naphtylaminen sind in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich. Ungebeizte Wolle wird von dem Farbstoff aus β-Naphtylamin in gelberer Nuance angefärbt als von dem aus α-Naphtylamin. Die Färbungen sind sehr lichtecht.

Auf chromgebeizte Wolle erzielt man mit letzterem Farbstoff eine rothbraune, mit ersterem eine chokoladenbraune Nuance. Die Chromfärbungen sind walkecht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung brauner, beizenfärbender Monoazofarbstoffe durch Combination von Diazoverbindungen mit der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols.
2. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins.

Nr. 79644. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 59161 vom 10. Februar 1891.

Vom 16. Mai 1893.

Im ersten und zweiten Zusatze zum Patente Nr. 59161 sind schwarze Wollfarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von

2 Mol. einer Diazoverbindung oder von je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen auf 1 Mol. Dioxynaphtalinsulfosäure S des Patentes Nr. 67829 entstehen.

Bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes wurde gefunden, dass sich die in dem ersten und zweiten Zusatze genannten Diazoverbindungen mit gleichem Erfolge durch die Diazoverbindungen der β-Naphtylamindisulfosäure G, sowie durch die der Brönner'schen β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure ersetzen lassen, indem entweder 2 Mol. genannter Diazoverbindungen auf Dioxynaphtalinsulfosäure S in soda- oder ätzalkalischer Lösung einwirken, oder indem die mit je 1 Mol. genannter Diazoverbindungen hergestellten primären Azofarbstoffe weiter mit 1 Mol. α-Diazonaphtalinchlorid in soda- oder ätzalkalischer Lösung combinirt werden.

Beispiele.

1. 1 Mol. dioxynaphtalinsulfosaures Natrium S wird mit 4 bis 6 Mol. Soda in Wasser zu einer 10- bis 15 procentigen Lösung gelöst und hierauf langsam mit 2 Mol. diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G versetzt und bei einer Temperatur von 0 bis 20° drei bis sechs Stunden gerührt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise abgeschieden und durch häufigeres Umlösen in Wasser und darauf folgende fractionirte Fällung mit Kochsalz von den Verunreinigungen befreit.

2. Zu der Lösung von 1 Mol. des aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure G nach dem Verfahren des Patentes Nr. 73551 dargestellten Monoazofarbstoffs wurden 4 bis 6 Mol. Soda oder Aetznatronlauge hinzugefügt und unter gutem Rühren bei 0° 1 Mol. α-Diazonaphtalinchlorid einfliessen gelassen, worauf wieder drei bis sechs Stunden gerührt wird. Der Farbstoff wird auf übliche Weise gewonnen und, wie unter Beispiel 1. beschrieben, gereinigt.

Bei der Darstellung des unter 2. beschriebenen Farbstoffs kann man auch umgekehrt den Monoazofarbstoff, gebildet aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Diazonaphtalinchlorid, mit der Diazoverbindung aus β-Naphtylamindisulfosäure G weiter vereinigen.

Die Eigenschaften der so dargestellten Farbstoffcombinationen ergeben sich aus nebenstehender Tabelle.

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente Nr. 59161 verwendeten Chromotropsäure des Patentes Nr. 67563 die Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 67829 verwendet und entweder dieselbe anstatt mit den in der Patentschrift Nr. 73170 genannten Diazoverbindungen hier mit 2 Mol. der Diazoverbindungen aus β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure bezw. β-Naphtylamindisulfosäure G combinirt oder 1 Mol. des Monoazofarbstoffs aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und diazotirter β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure bezw. β-Naphtylamindisulfosäure G mit 1 Mol. α-Diazonaphtalin oder

auch 1 Mol. des Monoazofarbstoffs aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Diazonaphtalin mit β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure bezw. β-Naphtylamindisulfosäure G vereinigt.

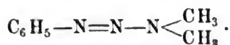
Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	2 proc. Färbung im sauren Bade
Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure . . .	schwarz mit Kupferglanz	rothviolett	rothviolette Abscheidung des Farbstoffs in blauen Flocken	fuchsinroth	blaugrün	violett und Abscheidung des Farbstoffs in schwarzbraunen Flocken	violettschwarz
Mol. diazot. β-Naphtylamindisulfosäure G . .	grünschwarz mit Kupferglanz	rothviolett	violett	rothviolett	blaugrün	blauviolett	blauschwarz
Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin . .	schwarz mit Kupferglanz	marineblau	marineblau	fuchsinroth	marineblau	marineblau	tiefblauschwarz
Mol. diazot. β-Naphtylamindisulfosäure G + 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin . .	schwarz mit Kupferglanz	blauviolett	violettblau	fuchsinroth	reinblau	violettblau	blauschwarz

Nr. 79727. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von dialkylirten Tetrazomonoamidoverbindungen der Benzidinreihe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. April 1894.

Im Jahre 1875 (Ber. 8, 148) lehrte A. Baeyer eine neue Classe fettaromatischer Verbindungen kennen, welche er durch Einwirkung von Diazobenzol auf fette, secundäre Amine (Dimethylamin und dessen Homologe) erhielt. Er nannte den einfachsten Repräsentanten dieser Körperclasse, das Einwirkungsproduct von Diazobenzol auf Dimethylamin, „Diazobenzoldimethylamid“ und stellte für denselben nachfolgende Formel auf:

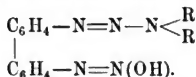


$$C_6H_5{-}N{=}N{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

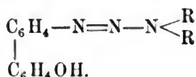
Entgegen dem Verhalten der aromatischen Diazoamidoverbindungen, welche bekanntlich wenig beständig sind, zeigen diese fettaromatischen Diazoamidoverbindungen eine bemerkenswerthe Beständigkeit; so kann man z. B. das Diazobenzoldimethylamid nicht nur mit Wasserdampf, sondern auch in kleinen Mengen für sich unzersetzt destilliren.

Trotz dieser günstigen Vorbedingung haben die fettaromatischen Diazoamidoverbindungen bisher in der Theerfarbentechnik keinerlei Verwendung gefunden. Bei eingehendem Studium des Gegenstandes wurde nun gefunden, dass das Tetrazodiphenyl (sowie dessen Homologe

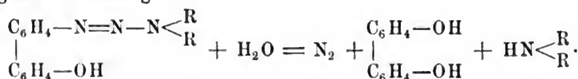
und Substitutionsproducte) sich unter geeigneten Bedingungen mit 1 Mol. eines fetten secundären Amins (Diäthylamin, Dimethylamin) zu einem Dialkyldiazoamid verbindet, dem nachstehende Formel zukommt:



Die durch die beiden verschiedenen Stickstoffketten bedingte Doppelnatur des Körpers kommt in seinen Eigenschaften deutlich zum Ausdruck: Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften einer gewöhnlichen Diazoverbindung; sie vereinigt sich mit aromatischen Aminen oder Phenolen (sowie deren Sulfosäuren) zu Azokörpern, während sie beim Erwärmen die bekannte Zersetzung in N_2 und Phenol erleidet. Man erhält demnach beim Kochen obigen Körpers mit Wasser folgende Verbindung:



Die zweite Stickstoffkette zeigt dagegen die bemerkenswerthe Beständigkeit derjenigen in Baeyer's Diazobenzoldialkylamid, d. h. sie verträgt das Kochen mit Wasser ohne Zersetzung. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren dagegen zerfällt auch die fettaromatische Diazoamidogruppe, genau so, wie dies Baeyer beim Diazobenzoldialkylamin beobachtet hat, in N_2, Diphenol und Dialkylamin nach folgender Gleichung:



Diese Reaction verläuft quantitativ; bei der Spaltung des Diäthylkörpers wurde gefunden:

	N	= 10,4 Proc.
	Diäthylamin	= 26,6 „
berechnet:	N	= 10,4 Proc.
	Diäthylamin	= 27,1 „

Entsprechend der Baeyer'schen Nomenclatur wird das Product aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Dialkylamin als Diazoverbindung des Diazodiphenyldialkylamids oder Diazo-diazodiphenyldialkylamid oder kurzweg Tetrazodiphenyldialkylamid bezeichnet.

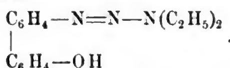
Zur Darstellung des Tetrazodiphenyldiäthylamids verfährt man z. B. in folgender Weise:

18,4 kg Benzidin (1 Mol.) werden gelöst in 44 kg Salzsäure 22° B. (4 Mol.) und 500 Liter Wasser.

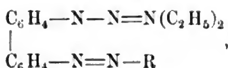
In bekannter Weise wird unter Eiskühlung mit einer concentrirten Lösung von 14 kg Nitrit (2 Mol.) diazotirt. Nach vollzogener Diazotirung werden 11 kg salzsaures Diäthylamin, gelöst in wenig Wasser,

hinzugefügt, worauf man das Gemenge in eine kalte Lösung von 18 kg Soda einfliessen lässt.

Das Tetrazodiphenyldiäthylamid entsteht sofort und fällt als tieforangegelber Niederschlag aus. Es ist sehr wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe. Aus letzterer Lösung kann es ausgesalzen werden. In Lösung oder im feuchten Zustande ist es tage-, selbst wochenlang haltbar; isoliren und trocknen kann man es jedoch nicht, da es hierbei Zersetzung erleidet. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich in der Kälte unzersetzt auf; beim Erwärmen der Lösung tritt jedoch Spaltung in Diäthylamin, Stickstoff und Dioxyphenyl ein. Kocht man eine wässerige neutrale — oder besser schwach alkalische — Lösung des Tetrazodiphenyläthylamins, so entsteht unter Stickstoffentwickelung das Oxydiazodiphenyldiäthylamid:



Mit aromatischen Aminen oder Phenolen bezw. deren Sulfosäuren bildet das Tetrazodiphenyldiäthylamid Azoverbindungen der allgemeinen Formel:



worin R das aromatische Amin oder Phenol bedeutet.

Eine Reihe homologer oder oxyalkylirter Tetrazodiphenylalkylamide erhält man, wenn man in obigem Beispiel

1. das Benzidin durch Tolidin oder Dianisidin in äquivalenten Mengen,

2. das Diäthylamin durch Dimethylamin ersetzt.

Es wurde so die folgende Reihe von Tetrazodiphenyldialkylamiden erhalten:

Tetrazodiphenyldimethylamid	braungelber Niederschlag, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser,
Tetrazoditolyldimethylamid	brauner Niederschlag, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser,
Tetrazoditolyldiäthylamid	orangegelber Niederschlag, wenig löslich in Alkohol, weniger in Wasser,
Tetrazodimethoxydiphenyldimethylamid	dunkelbrauner Niederschlag, sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser,
Tetrazodimethoxydiphenyldiäthylamid	dunkelorangegelber Niederschlag, ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Wasser,
Tetrazodiäthoxydiphenyldimethylamid	dunkelbrauner Niederschlag, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser
Tetrazodiäthoxydiphenyläthylamid	dunkelorangegelber Niederschlag, ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

Das chemische Verhalten sämmtlicher stimmt mit demjenigen des oben beschriebenen Tetrazodiphenyldiäthylamids vollkommen überein.

Die Verbindungen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von dialkylirten Tetrazomonoamidoverbindungen der Benzidinreihe durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines secundären Amins der Fettreihe.

2. Als besondere Ausführungsformen des im Patentanspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von

Tetrazodiphenyldimethylamid aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Dimethylamin,

Tetrazodiphenyldiäthylamid aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Diäthylamin,

Tetrazoditolyldimethylamid aus 1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Dimethylamin,

Tetrazoditolyldiäthylamid aus 1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Diäthylamin,

Tetrazodimethoxydiphenyldimethylamid aus 1 Mol. tetraz. Dianisidin + 1 Mol. Dimethylamin,

Tetrazodimethoxydiphenyldiäthylamid aus 1 Mol. tetraz. Dianisidin + 1 Mol. Diäthylamin,

Tetrazodiäthoxdiphenyldimethylamid aus 1 Mol. tetraz. Diphenetidin + 1 Mol. Dimethylamin,

Tetrazodiäthoxydiphenyldiäthylamid aus 1 Mol. tetraz. Diphenetidin + 1 Mol. Diäthylamin.

Nr. 79780. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe mittelst $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 11. Februar 1894.

Die Erfindung hat zum Gegenstand die Herstellung von Disazofarbstoffen unter Verwendung derjenigen $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die durch Sulfuriren des $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalins erhaltene Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht.

Aus dieser Säure lassen sich mit den Tetrazoverbindungen von p-Diaminen werthvolle Disazofarbstoffe darstellen. Dieselben färben ungebeizte Baumwolle im Seifen- oder Salzbade an und besitzen eine

bemerkenswerthe Alkali- und Säureechtheit; sie können fernerhin auch auf Wolle in salzhaltigem oder schwach saurem Bade fixirt werden; sie lassen sich auf der Faser diazotiren, und durch darauf folgendes Verkochen mit Sodalösung können wasch- und säureechte braune bis graue Färbungen erhalten werden; andererseits liefern die auf der Faser diazotirten Farbstoffe beim Entwickeln mit Aminen oder Phenolen tief dunkle Nuancen, welche gleichfalls durch Echtheit ausgezeichnet sind. Hierdurch unterscheiden sich die neuen Farbstoffe vortheilhaft von den Farbstoffen aus Diamidonaphtalin-α- bezw. -β-disulfosäure, welche nach den Angaben der Patentschrift Nr. 64602 erhalten werden.

Beispiel. 21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise in Tetrazoditolylsalz übergeführt. Die Lösung des letzteren giebt man zu einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von 74 kg $\beta_1\beta_4$-naphtylendiamindisulfosaurem Natron.

Es bildet sich sofort ein braunrother Niederschlag; nach einiger Zeit wärmt man an, macht durch Zusatz von Soda alkalisch und salzt den Farbstoff völlig aus.

Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle, sowie auf Wolle in salzhaltiger oder saurer Flotte eine rothe Nuance. Behandelt man die gefärbte Baumwolle im angesäuerten Bade mit Nitrit, so geht die Farbe in braunroth über und beim nachherigen Passiren durch eine Toluylendiaminlösung erhält man eine tiefkastanienbraune Färbung.

Anstatt, wie im vorstehenden Beispiele angegeben, in essigsaurer Lösung zu combiniren, kann man die Combination unter Erzielung des gleichen Resultates auch in sodaalkalischer Lösung vornehmen.

Wird im obigen Beispiele das Tolidin durch äquivalente Mengen Benzidin ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, der mehr gelbrothe Nuancen liefert, während Dianisidin unter gleichen Verhältnissen zu einem blaurothen Farbstoff führt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung von p-Diaminen in saurer oder alkalischer Lösung mit 2 Mol. derjenigen $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiaminsulfosäure combinirt, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die durch Sulfuriren des $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalins erhaltene Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht.
2. Ausführungsformen des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin oder Dianisidin mit 2 Mol. $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung combinirt werden.

Nr. 79802. Cl. 8. Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarben auf Baumwolle, welche mit einer Mischung von β-Naphtolnatrium- und Antimonoxydlösung präparirt ist.

Dr. Eduard Lauber und Dr. Luigi Caberti in Torre Pellice (Italien).

Vom 9. Juni 1894.

Die gebräuchliche Methode der Erzeugung von unlöslichen Azofarben auf der Baumwolle besteht darin, dass β-Naphtolnatrium mit oder ohne Zusatz von Türkischrothöl auf die Faser gebracht und diese nach dem Trocknen mit Diazolösungen verschiedener Amine, wie Nitrosamin, Paranitranilin, α-Naphtylamin, Dianisidin und anderen, behandelt wird.

Es ist bei dieser Arbeitsweise unbedingt nothwendig, dass die mit β-Naphtolnatrium behandelte Baumwolle nach dem Trocknen so schnell als möglich mit den Diazolösungen behandelt wird, weil sonst durch die Einwirkung atmosphärischer Einflüsse die mit β-Naphtol präparirte Faser sich gelblich und nach längerer Zeit bräunlich färbt, wodurch einerseits die erzielten Nuancen bedeutend matter werden, andererseits es bei bedrucktem Gewebe nur schwer gelingt, das einmal gelb gewordene Gewebe wieder an den unbedruckten Stellen weiss zu erhalten.

Wir haben gefunden, dass durch Zusatz von Antimonoxydlösungen zu der β-Naphtolnatriumlösung dieser Uebelstand gehoben werden kann.

So präparirte Faser hält sich selbst nach längerem Lagern rein weiss, so dass die verschiedenen Waarensorten präparirt auf Lager gehalten werden und zu beliebiger Zeit bedruckt bezw. gefärbt werden können. Auch können so präparirte Stücke anstandslos auf Kupfertrommeln getrocknet werden, während nach der bisherigen Weise mit β-Naphtolnatrium präparirte Stücke bekanntlich durch Trocknen auf überhitzten Trockentrommeln leiden und nach der Kuppelung mattere Nuancen ergeben.

Der gleiche Vortheil zeigt sich bei der Copsfärberei wie bei der Baumwollstrangfärberei; wird ohne den Zusatz der Antimonoxydlösung gearbeitet, so bräunen sich die Cops beim Trocknen der Präparation an der Aussenseite und erschweren eine gleichmässige Erzeugung der Farben.

Ein weiterer Vortheil bei Anwendung dieser Zusätze zum β-Naphtolnatrium ist, dass beim Aufdrucken basischer Farbstoffe mit Tannin eine Fixirung der basischen Farbstoffe auf dem mit Antimonoxyd präparirten Gewebe vor sich geht und so sowohl das Dämpfen als auch eine nachherige Antimonsalzpassage entbehrlich wird.

Ausserdem bleibt unsere Präparation, wenn auch wochenlang in Glascylindern dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, klar, während die

übliche β-Naphtolnatriumlösung sich schon nach 12 Stunden unter Bräunung zersetzt. Es können so grössere Mengen der Präparation vorräthig gehalten werden, was bisher unmöglich war.

Die Arbeitsweise nach dem neuen Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass ein Antimonsalz mit Ammoniak oder einem Alkalicarbonat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und gepresst und dann das Antimonoxyd unter Zusatz von Glycerin in Natronlauge gelöst wird. Die alkalische Antimonverbindung wird der β-Naphtolnatriumlösung beigefügt, mit dieser Lösung die Baumwolle behandelt, getrocknet und dann weiter mit der Diazolösung behandelt.

In gleicher Weise kann man die Combination mit unlöslichen Azofarben und basischen oder anderen Farbstoffen derart ausführen, dass auf die wie oben beschrieben präparirte Baumwolle neben

Paranitranilin- oder Nitrosamin-Roth,
Dianisidin-Blau,
α-Naphtylamin-Granat,
Benzidin-Puce

die basischen Farbstoffe unter Zusatz von Tannin aufgedruckt und direct gewaschen werden, oder dass auf der wie oben beschriebenen präparirten Baumwolle die basischen Farbstoffe unter Zusatz von reducirend wirkenden Mitteln aufgedruckt und mit den verdickten Lösungen der verschiedenen Diazoverbindungen gepflatscht werden.

Falls Alizarinfarben mit den Azofarben combinirt werden, ist ein kurzes Dämpfen im Mather-Platt'schen Apparat nothwendig.

Patentanspruch: Herstellung unlöslicher Azofarben auf Baumwolle, welche mit einer Mischung von β-Naphtolnatrium- und Antimonoxydlösung präparirt ist.

Nr. 79816. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von waschechten Färbungen unter Diazotirung und Kuppelung gemischter Disazofarbstoffe mit diazotirbaren Benzol- und nicht diazotirbaren Naptalinresten.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 5. Mai 1893.

In unseren Patenten Nr. 53799, 59523, 65262 und 69155 haben wir verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf der Faser beschrieben, welche darin bestehen, dass man Baumwolle mit den einfachen bezw. gemischten primären Disazofarbstoffen aus Benzidin oder seinen Analogen und gewissen weiter diazotirbaren Amidonaphtalinderivaten zuerst vorfärbt und die so präparirte Waare sodann einer auf einander folgenden Behandlung in sauren Nitritbädern und in essigsauren bezw. alkalischen Bädern von Aminen, Phenolen, Amidophenolen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren unter-

wirft. Die Tiefe der Nuancen der so erhältlichen dunklen bis schwarzen, durch grosse Echtheit ausgezeichneten Färbungen ist in erster Linie durch die Verwendung der weiter diazotirbaren Naphtalinderivate bedingt.

Wir haben nun gefunden, dass man dem oben gekennzeichneten Verfahren auch diejenigen Disazofarbstoffe unterwerfen kann, welche an Stelle der weiter diazotirbaren Derivate des Naphtalins primäre Amine der Benzolreihe enthalten, welche zur Bildung von p-Amidoazoverbindungen befähigt sind. Die einfachen Farbstoffe dieser Reihe sind grösstentheils in Wasser unlöslich und deshalb nicht verwendbar. Von den gemischten Combinationen ist die Verwendung derjenigen, welche mit Hülfe der Amidonaphtolmonosulfosäure G, der Amidonaphtoldisulfosäure H, der α-Naphtylamin-β- und -δ-monosulfosäure, sowie der α-Amido-β-naphtoläther-β- und -δ-monosulfosäure erhalten werden, bereits in den oben genannten Patenten geschützt.

In unserem gegenwärtigen Verfahren benutzen wir diejenigen gemischten Disazofarbstoffe, welche man erhält durch Combination der Tetrazoverbindungen des Benzidins bezw. seiner Analogen mit 1 Mol. eines zur Bildung einer p-Amidoazoverbindung befähigten Amins der Benzolreihe und 1 Mol. eines nicht mehr weiter diazotirbaren Naphtalinderivates.

Diese Farbstoffe liefern nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser und Kuppeln mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren rothe, violettrothe, violette bis blaue und braune Färbungen, welche sich durch besondere Klarheit und hervorragende Waschechtheit auszeichnen. Derartige klare, zum Theil rein blaue Töne konnten nach den bisher bekannten Diazotirungsverfahren, welche mehr dunkle, meist schwarze Färbungen verschiedener Nuance lieferten, nicht erhalten werden. Dieser Effect wird durch die Verwendung der primären Amine der Benzolreihe, welche p-Amidoazoderivate zu bilden im Stande sind, und die gleichzeitige Verwendung der nicht mehr weiter diazotirbaren Naphtalinderivate bedingt.

Wir haben bislang die Combinationen von 1 Mol. der Tetrazoverbindungen aus:

Benzidin, o-Tolidin, Diamidophenyltolyl und deren Sulfosäuren, Diamidomonoalkyloxydiphenyl, Diamidomonoalkyloxyphenyltolyl, Diamidodiphenoläther, Benzidin- oder Tolidinsulfon und deren Sulfosäuren, Diamidophenylenoxyd, Diamidoditoluylenoxyd, Diamidocarbazol, p-Phenylen- und p-Toluylendiamin (unter Zuhülfenahme der Acetylverbindungen oder deren entsprechenden p-Nitroamine), Diamidostilben und dessen Disulfosäure, $\alpha_1\alpha_3$-Diamidonaphtalin und dessen $\beta_2\beta_4$-Disulfosäure,

Diamidoazobenzol,
Amidobenzol-azo-α-naphtylamin,
Amidobenzol-azo-β-äthoxy-α-naphtylamin,
} und deren Homologe

Amidobenzol-azo-α-naphtylamin-β-sulfosäure,
Amidobenzol-azo-α-äthoxy-α-naphtylamin-β-sulfosäure,
Amidobenzol-azo-amidophenoläther
} und deren Homologe

mit 1 Mol. der folgenden, nach der Kuppelung nicht mehr weiter diazotirbaren Naphtalinderivate

a) der nicht weiter diazotirbaren α- und β-Naphtylaminmono-, -di- und -trisulfosäuren,
b) der α- und β-Naphtolmono-, -di- und -trisulfosäuren,
c) der Dioxynaphtalinmono- oder -disulfosäuren,
d) der Naphtolcarbonsäuren, Naphtolsulfocarbonsäuren, Dioxynaphtoësäuren, Dioxynaphtoësulfosäuren,

und 1 Mol. Anilin, o-Toluidin, p-Xylidin, o- oder m-Amidophenoläther, o- oder m-Amido-p-kresoläther zur Anwendung gebracht. Diese Farbstoffe werden in bekannter Weise auf die Faser aufgefärbt.

Das Diazotiren derselben auf der Faser geschieht durch Einbringen der Faser in die angesäuerte kalte Lösung eines Nitrits.

Hierbei wird die Amidogruppe des angewendeten primären Amins der Benzolreihe in die Diazogruppe übergeführt und diese tritt dann mit der betreffenden Componente (Amin, Phenol, Amidophenol, Amidophenoläther, deren Sulfo- oder Carbonsäuren) in Reaction, wobei rothe, violettrothe, violette und blaue bis braune Färbungen erhalten werden.

Zur Erläuterung unseres Färbeverfahrens mögen die folgenden Beispiele dienen:

1. 100 kg Baumwolle werden mit 2,5 kg des Farbstoffes aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure S und 1 Mol. o-Anisidin ausgefärbt, hierauf in ein angesäuertes Bad von Nitrit gebracht und in demselben eine viertel bis eine halbe Stunde in der Kälte gut umgezogen. Man spült gut und bringt die Waare in ein Bad von β-Naphtolnatrium. Die braune Farbe der Diazoverbindung schlägt sofort in blauviolett um. Nach einiger Zeit nimmt man heraus und wäscht abermals gut aus.

Die so erhaltene Färbung besitzt eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Seife und Wäsche.

2. Ersetzt man in Beispiel 1. den dort verwendeten Farbstoff durch den Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R und 1 Mol. p-Xylidin, so wird beim Eingehen in die saure Nitritlösung ebenfalls nur eine Amidogruppe angegriffen, und zwar diejenige des p-Xylidins, da die β-Naphtylamindisulfosäure R zur Bildung von p-Amidoazoverbindungen nicht befähigt ist und sich deshalb nach der Kuppelung nicht mehr weiter diazotiren lässt. Behandelt man die Waare sodann mit alkalischer β-Naphtollösung, so erhält man ein Bordeauxroth.

3. Bei Benutzung der Combination aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Dianisidins, 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure F und 1 Mol.

Amido-p-kresoläthyläther in Beispiel 1. gelangt man zu einem reinen Blau.

4. Kuppelt man im Beispiel 3. die auf der Faser erzeugte Diazoverbindung anstatt mit β-Naphtol mit Aethyl-β-naphtylamin, so erhält man ein grünstichiges Blau.

5. Beim Kuppeln der nach Beispiel 2. auf der Faser erzeugten Diazoverbindung mit m-Phenylendiamin erhält man ein Braun, beim Kuppeln mit Resorcin ein Braunroth.

6. Der aus 1 Mol. Diamidostilbendisulfosäure, 1 Mol. β-Naphtolcarbonsäure (Fp. 216°) und 1 Mol. p-Xylidin erhaltene Farbstoff giebt nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser und Combiniren mit α-Amido-β-naphtoläther ein Blau.

7. Bei Anwendung des aus 1 Mol. Diamidonaphtalindisulfosäure, 1 Mol. Dioxynaphtoësäure und 1 Mol. p-Xylidin entstehenden Farbstoffes in dem durch Beispiel 1. erläuterten Verfahren gelangt man zu einem Blauschwarz.

Zu analogen, ebenfalls seifenechten rothvioletten bis blauen Färbungen gelangt man, wenn man einerseits die in den vorstehenden Beispielen angewendeten Farbstoffe durch die anderen oben aufgezählten Farbstoffe ersetzt oder andererseits als Endcomponenten andere Phenole, Amine, Amidophenole oder eine Sulfo- oder Carbonsäure dieser Derivate benutzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von waschechten Färbungen auf der Faser, darin bestehend, dass man unter Benutzung der Verfahren der Patente Nr. 53799, 59523, 65262 und 69155 die gemischten Disazofarbstoffe aus 1 Mol. der Tetrazoverbindungen des Benzidins bezw. seiner Analogen, 1 Mol. eines solchen Amins der Benzolreihe, welches zur Bildung von p-Amidoazoverbindungen befähigt ist, und 1 Mol. eines nicht mehr weiter diazotirbaren Derivates der Naphtalinreihe zuerst in bekannter Weise auf die Faser aufbringt und die Waare alsdann einer auf einander folgenden Behandlung mit sauren Lösungen von Nitriten und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- oder Carbonsäuren unterwirft.

Nr. 79910. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche sich aus der α_1-α_2-Naphtylendiamin-β-sulfosäure ableiten.

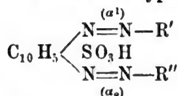
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 7. Juni 1893.

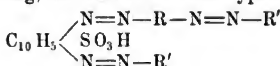
Das Verfahren bezweckt die Herstellung von Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, die als p-Diamin die $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure enthalten.

Disazofarbstoffe aus dieser Naphtylendiaminsulfosäure lassen sich

technisch nicht durch Ueberführen derselben in eine Tetrazoverbindung gewinnen, da bei der Einwirkung salpetriger Säure der grösste Theil der Substanz schon in der Kälte zersetzt wird. Jedoch gelingt die Darstellung solcher Disazofarbstoffe, wenn man die $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalidsulfosäure des Patentes Nr. 74177 diazotirt, dann nach erfolgter Azocombination verseift, wieder diazotirt und zum zweiten Male combinirt. War die erste Combination mit einem Phenol erfolgt, so wird bei der zweiten Diazotirung eine Diazo-azoverbindung erhalten, aus der Disazofarbstoffe vom einfachen Typus:



entstehen, war jedoch die erste Combination mit einem diazotirbaren Amin vorgenommen, so entsteht bei der zweiten Diazotirung eine Tetrazo-azoverbindung, die Farbstoffe vom Typus:



liefert.

Es sind schon früher Farbstoffe in analoger Weise mit Hülfe von Acetnaphtylendiamin und Acetphenylendiamin dargestellt worden. Diese Farbstoffe zeigen jedoch einen vollständig anderen Charakter als diejenigen der vorliegenden Patentschrift. Es sind Baumwollfarbstoffe, die zur Wolle wenig Affinität haben. Auch sind dieselben keineswegs lichtecht. Durch Einführung einer Sulfogruppe in die heteronucleale β-Stellung wird nun die Affinität zur Wollfaser bedeutend erhöht, ohne dass andererseits die baumwollfärbende Eigenschaft der Producte verloren geht. Daher können diese neuen Farbkörper sehr vortheilhaft als Halbwollfarbstoffe Verwendung finden.

Bemerkenswerth ist die hervorragende Lichtechtheit der Combinationen.

Beispiel: Zu der aus 30,2 kg $\alpha_1 \alpha_2$-amidoacetnaphtalid-β_3-sulfosaurem Natron wie oben erhaltenen Diazoverbindung lässt man eine 50° C. warme Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 250 Liter Wasser hinzufliessen. Bei gutem Rühren vollendet sich die Reaction in ca. zwölf Stunden; die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird dann abfiltrirt und mit ca. 500 Liter einer 10 proc. Natronlauge sechs Stunden zum Sieden erhitzt.

Zu der angesäuerten Lösung giebt man alsdann 14 kg Nitrit und lässt in der Kälte unter gutem Rühren zwei bis drei Stunden stehen. Die entstandene Tetrazo-azoverbindung wird in eine alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ) eingetragen. Hierbei scheidet sich der gebildete Farbstoff als dunkelgefärbter Niederschlag aus. Er färbt animalische und vegetabilische Faser blauschwarz.

Nach dem durch dieses Beispiel erläuterten Verfahren lassen sich eine grosse Anzahl analoger Combinationen herstellen. Die Farbstoffe färben Wolle in saurem oder neutralem Bade an, eignen sich aber auch zum Färben ungebeizter Baumwolle. Diese Eigenschaft der Farbstoffe beruht darauf, dass sie ihrer Constitution nach einerseits Körper der Naphtolschwarzgruppe, andererseits aber auch Derivate der Diaminschwarzgruppe sind.

Die besonderen Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

$\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3- (bezw. -β_4-) sulfosäure diazotirt und combinirt mit:	dann verseift, diazotirt und combinirt mit γ-Amidonaphtol-sulfosäure
β-Naphtol	rothblau
α-Naphtol-α-monosulfosäure	"
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure	blau
α-Naphtylamin	blauschwarz
$\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	"
$\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	"

Patentansprüche:

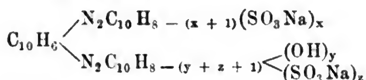
1. Verfahren zur Darstellung von Wolle und Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen, welche sich von $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3- (bezw. -β_4-) sulfosäure ableiten, darin bestehend, dass die $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β-sulfosäure des Patentes Nr. 74177 diazotirt, mit einem Phenol oder Amin combinirt, das Product verseift, diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt wird.
2. Die Anwendungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3-(bezw. -β_4-) sulfosäure diazotirt, mit β-Naphtol, α-Naphtol-α-monosulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure, α-Naphtylamin, $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure, $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, dann verseift, diazotirt und wiederum combinirt wird mit 1 bezw. 2 Mol. γ-Amidonaptolsulfosäure.

Nr. 79952. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle, welche sich vom $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 17. Juli 1891.

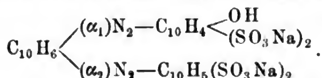
Die technisch wichtigsten und theilweise auch schon lange vor Ertheilung des Patentes Nr. 39029 im Handel befindlich gewesenen blauschwarzen Azofarbstoffe leiten sich von dem allgemeinen Typus



$$C_{10}H_6\begin{cases}N_2C_{10}H_{8-(x+1)}(SO_3Na)_x\\N_2C_{10}H_{8-(y+z+1)}\begin{cases}(OH)_y\\(SO_3Na)_z\end{cases}\end{cases}$$

ab und sind, wie durch Reduction und Isolirung der Spaltungsproducte leicht nachzuweisen ist, Derivate des $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamins, welche unsymmetrisch construirt sind bezw. sich in den Typus eines gemischten Tetrazofarbstoffes einreihen lassen, insofern als die eine der beiden Azogruppen in der Regel mit einer mit Auxochromen (OH_1NH_2 etc., s. Witt, Ber. 21, 325) ausgestatteten Componente verbunden ist, die andere dagegen mit einer solchen ohne Auxochromen, also in der Regel mit einer Kohlenwasserstoffsulfosäure verbunden erscheint.

Beispielsweise präsentirt sich der nach dem Patent Nr. 39029 aus β-Naphtylamindisulfosäure G, α-Naphtylamin und β-Naphtoldisulfosäure R hergestellte Farbstoff nach dieser Auffassung wie folgt:

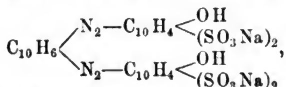


$$C_{10}H_6\begin{cases}(\alpha_1)N_2-C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\\(\alpha_2)N_2-C_{10}H_5(SO_3Na)_2\end{cases}.$$

Die eine Azogruppe erscheint verbunden mit der β-Naphtoldisulfosäure R, in welcher die Hydroxylgruppe das Auxochrom ist, die zweite mit einer Naphtalindisulfosäure, welcher das Auxochrom fehlt.

Da nun gemäss der Witt'schen Theorie die Auxochrome einerseits den Chromogenen saure oder basische Eigenschaften ertheilen, wodurch die Natur des Farbstoffes wesentlich geändert wird, andererseits durch deren Eintritt die Färbung der Körper erheblich modificirt, meist gesteigert, häufig sogar erst hervorgerufen wird (s. Nietzki, Organ. Farbstoffe, II. Aufl., S. 11), so war es von Interesse, zu untersuchen, inwiefern und in welchem Maasse sich diese Wirkung geltend machen würde, wenn man einen dem oben erwähnten Farbstoff analogen construiren würde, welcher auch in der zweiten Componente ein Auxochrom enthält.

Insofern man zufolge der Witt'schen Theorie den auxochromlosen Rest der Naphtalindisulfosäure in dem fraglichen Farbstoff des Patentes Nr. 39029 als auf die Nuance und die anderen Färbeeigenschaften desselben wenig einflussnehmend ansehen muss, war zu vermuthen, dass die Färbeeigenschaften des auxochromreicheren Analogons wesentlich gesteigerte sein müssten. Da dasselbe die Gruppen, welche dieselben bedingen, in erhöhter Anzahl, z. B. in der doppelten Zahl enthalten kann, wie der Farbstoff von nachstehender Formel:



$$C_{10}H_6\begin{cases}N_2-C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\\N_2-C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases},$$

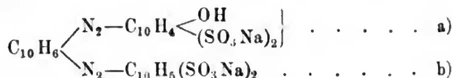
so war weiter zu vermuthen, dass man möglicher Weise auf diesem Wege zu Farbstoffen gelangen könnte, welche, wenn die Theorie richtig

ist, alle seither bekannten, analog constituirten an technischem Werth weit übertreffen müssten.

Nicht bei allen, aber doch bei den meisten der seither untersuchten Combinationen ist in der That die vermuthete Wirkung als Folge der veränderten Zusammensetzung der Farbstoffe in einer nicht vorauszusehenden Weise eingetreten und es besitzen die nach diesem neuen Typus aufgebauten Farbstoffe eine weit grössere Ausgiebigkeit, einen weit klareren und schöneren Ton und eine viel blauere bezw. indigoschwarze Nuance, als die Farbstoffe des Patentes Nr. 39029, bei gleich gutem Verhalten gegen die Einflüsse des Lichts und der Walke. Sie sind die ersten hervorragenden Säurefarbstoffe dieses Typus und bedeuten gegenüber den bisher bekannten Farbstoffen von zum Theil analoger Zusammensetzung (Patent Nr. 45994 und Nr. 51504), welche nur als Beizenfarbstoffe in Betracht kommen, einen wesentlich technischen Fortschritt.

Ein Beispiel möge die bedeutende Modificirung, welche die Färbeeigenschaften durch ein in den Rest der Naphtalindisulfosäure eintretendes Auxochrom erleiden, illustriren:

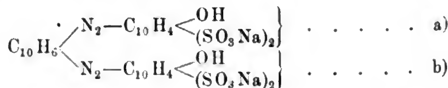
Der werthvollste Farbstoff des Patentes Nr. 39029, welcher aus β-Naphtylamindisulfosäure G, α-Naphtylamin und R-Salz entsteht, besitzt die Constitution:



$$C_{10}H_6 \begin{cases} N_2-C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} & \ldots\ldots \text{a)} \\ N_2-C_{10}H_5(SO_3Na)_2 & \ldots\ldots \text{b)} \end{cases}$$

und enthält in a) die mit einem Auxochrom versehene, in b) die auxochromlose Gruppe. Er färbt in helleren Nuancen ein röthliches Blaugrau, in satten Nuancen ein kräftiges, etwas graues Schwarz, welches jedoch bei Beleuchtung durch künstliches Licht seine Nuance nach Rothbraun ändert, oder, wie der technische Ausdruck lautet, „fuchsig" wird. Wegen des röthlich grauen, im Vergleich zu Blauholzschwarz hohlen Tones seiner Färbungen und wegen des Wechsels der Nuance bei künstlicher Beleuchtung sind der Anwendung dieses für viele Zwecke ausgezeichnet geeigneten Farbstoffes gewisse Grenzen gesteckt, und es blieb das Bedürfniss nach einem gleich echten Farbstoff, welchem diese Mängel nicht anhaften, seither ungestillt.

Der analoge Farbstoff von der Formel:



$$C_{10}H_6 \begin{cases} N_2-C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} & \ldots\ldots \text{a)} \\ N_2-C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} & \ldots\ldots \text{b)} \end{cases}$$

besitzt in a) und b) dieselbe auxochromhaltige Componente (R-Salz) und besitzt demnach eine auxochromhaltige Gruppe mehr, als der vorhin besprochene Körper. In Folge dessen färbt er viel reiner,

klarer; das stumpfe Grau der helleren Färbungen des vorerwähnten Farbstoffes des Patentes Nr. 39029 hat einem grünlichen Blau, das röthlich graue Schwarz der satten Färbungen desselben Farbstoffes hat einem tiefen dunklen Schwarz mit reinblauem Ueberschein Platz gemacht. Die Ausgiebigkeit ist eine bedeutendere, und die üble Eigenschaft, bei Beleuchtung mit künstlichem Licht „fuchsig“ zu erscheinen, ist in Wegfall gekommen; die Nuance wechselt unter diesen Umständen nicht.

Aus diesem Beispiele erhellt die Bedeutung der Erfindung, welche gestattet, durch richtig gewählte Combinationen der Componenten a) und b) zahlreiche Farbstoffe, welche für die Textilindustrie von grosser Bedeutung sind, herzustellen.

Die werthvollsten Farbstoffe leiten sich von Naphtalinderivaten ab und es hat sich bei diesen die Regelmässigkeit gezeigt, dass die Nuancen der erhaltenen Farbstoffe sich gegen Blau bezw. Grünblau neigen, wenn man als Auxochrome Hydroxyl- oder Amidogruppen in der β-Stellung wählt, dagegen in der Regel nach Violett bezw. Violettroth, wenn die Componenten diese Gruppen in der α-Stellung enthalten.

Wie schon erwähnt, liefern jedoch nicht alle Componenten b) brauchbare Combinationen; manche derselben, wie z. B. die Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038, die β-Naphtylamindisulfosäure G, die α-Naphtylamindisulfosäure Dahl III. liefern an dieser Stelle aller Vermuthung zuwider rothe Töne anstatt der erwarteten blauschwarzen.

Was die Ausführung der Erfindung anbelangt, so bietet das $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin als Ausgangsmaterial wenig Aussicht auf Erfolg, einerseits da seine Tetrazoverbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit technisch sehr schwer zu handhaben ist, andererseits die Herstellung solcher Körper, welche zwei verschiedene Componenten enthalten, mit noch mehr Schwierigkeiten verknüpft sein würde.

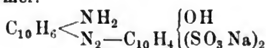
Es gelingt jedoch leicht, die gewünschten Farbstoffe in jeder beliebigen Zusammensetzung zu erhalten, wenn man von den Farbstoffen der Patente Nr. 67426 „Verfahren zur Darstellung von neuen Azofarbstoffen, welche sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten“ und Nr. 68022 „Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von neuen Azofarbstoffen, welche sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten“, erster Zusatz zum Patente Nr. 67426, soweit sich dieselben von Naphtalinderivaten ableiten, ausgeht.

Die, wie dort näher beschrieben, erhaltenen Körper sind durch ihr Vermögen, mit Mineralsäuren im feuchten Zustande beständige Salze bilden zu können, und bei Behandlung mit salpetriger Säure glatt in Diazoverbindungen überzugehen, als starke Basen charakterisirt.

Combinirt man die erwähnten Diazoverbindungen in üblicher Weise mit einer weiteren gleichen oder verschiedenen (auxochrom-

haltigen) Componente, so resultiren die Farbstoffe vorliegender Erfindung.

Beispiel: 1 Mol. eines nach dem Patente Nr. 67426 erhaltenen Farbstoffes, z. B. 517 Thle. der Combination mit β-Naphtoldisulfosäure R von der Formel:



werden in der acht- bis zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit 365 Thln. 30 proc. Salzsäure versetzt. Hierbei verwandelt sich die erst vorhandene blaue Lösung in einen rothen Brei, der das sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Ausgangsmaterials vorstellt.

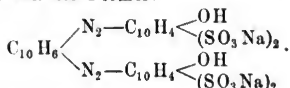
Hierauf versetzt man die mit Eis gekühlte Lösung bei ca. 0 bis 5° C. allmälig und unter guter Rührung mit einer Lösung von 70 Thln. Nitrit in ca. 300 Thln. Wasser und überlässt hierauf die Mischung einige Stunden sich selbst. Die Diazotirung ist vollendet, wenn eine entnommene Probe beim Verdünnen mit Wasser eine vollkommene klare Lösung liefert.

Die gebildete Diazoverbindung lässt man unter gutem Rühren in eine auf ca. 0° C. abgekühlte Lösung von 385 Thln. β-naphtoldisulfosaurem Natron R und 275 Thln. Soda in ca. 7000 Thle. Wasser einfliessen, worauf die Farbstoffbildung sofort beginnt und in wenigen Stunden beendet ist.

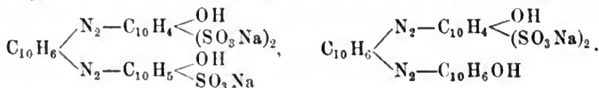
Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theile aus, wird durch Zusatz von Kochsalz vollends abgeschieden und wie üblich gewonnen. Er färbt in hellen Nuancen rein grünstichig blau, in dunklen Nuancen schwarzblau.

An Stelle von Soda kann zur Combination auch ein anderes Alkali, z. B. Aetznatron, sowie auch essigsaures Natron angewendet werden.

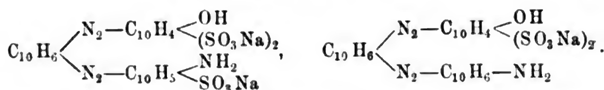
Nach dem Beispiel erhält man einen symmetrisch zusammengesetzten Farbstoff von der Formel:



Wendet man an Stelle der zur Combination verwendeten Menge β-Naphtoldisulfosäure R 1 Aeq. einer anderen Componente, z. B. 250 Thle. β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112 oder 150 Thle. β-Naphtol an, so erhält man die Farbstoffe von nachstehenden Formeln:



Wendet man zur Combination die Aequivalente einer Amidosulfosäure oder eines Amins an, z. B. Naphthionsäure, α-Naphtylamin, so erhält man Farbstoffe von den Formeln:



An Stelle des im Beispiel gewählten Ausgangsmaterials können alle diejenigen Körper treten, welche nach dem Verfahren der Patente Nr. 67426 und Nr. 68022 erhalten werden, soweit dieselben von Naphtalinderivaten sich ableiten; ebenso können an Stelle der im Beispiel namhaft gemachten zweiten Componente die nachfolgenden treten:

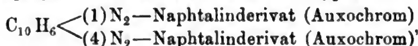
α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile u. Winther,
α-Naphtolmonosulfosäure S des Patentes Nr. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776,
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281,
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 vorstellt,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 18027,
β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112,
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 44079,
β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, welche beide aus den β-Naphtoldisulfosäuren R und G des Patentes Nr. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzkali erhalten werden,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 erhalten wird,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 67829,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261,
Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere A, Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere B, welche beide bei dem Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entstehen,
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, mit Aetzalkalien verschmilzt,
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785 mit Alkalien verschmilzt,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure des Patentes Nr. 67563,
Trioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entsteht,

α- oder β-Naphtol,
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°,
α-Oxynaphtoësäure,
Dioxynaphtaline,
Amidonaphtole,
α-Naphtylamin,
Methyl-α-naphtylamin,
Phenyl-α-naphtylamin,
Dimethyl-α-naphtylamin,
Methyl-phenyl-α-naphtylamin,
Amidonaphtol-mono- und -disulfosäuren,
Naphthionsäure,
Naphtalidinsulfosäure,
α-Naphtylamindisulfosäure Dahl III,
β-Naphtylaminsulfosäure Brönner,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure,
β-Naphtylamin-α-sulfosäure,
β-Naphtylamindisulfosäure G

u. s. w.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Wolle in saurem Bade rothviolett, violettschwarz bis blauschwarz färbenden auxochromreichen licht- und walkechten Disazofarbstoffen, welche sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten nach dem Typus:



$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} (1)\,N_2\text{—Naphtalinderivat (Auxochrom)} \\ (4)\,N_2\text{—Naphtalinderivat (Auxochrom)'} \end{array} \right.$$

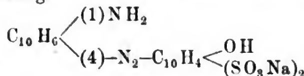
darin bestehend, dass man die nach den Patenten Nr. 67426 und Nr. 68022 erhaltenen Farbstoffe, soweit dieselben von Naphtalinderivaten sich ableiten und nach der Formel:



$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} (1)\,NH_2 \\ (4)\text{–}N_2\text{–Naphtalinderivat (Auxochrom)} \end{array} \right.$$

zusammengesetzt sind, diazotirt und mit vom Naphtalin derivirenden Componenten, welche mit auxochromen Gruppen (OH, NH_2 etc.) ausgestattet sind, combinirt.

2. Als besondere Ausführungsformen des zu 1. geschützten Verfahrens die Combination der Diazoverbindung des nach den Patenten Nr. 67426 und Nr. 68022 erhaltenen Farbstoffes aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin und β-Naphtoldisulfosäure R von der Zusammensetzung:



$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} (1)\,NH_2 \\ (4)\text{–}N_2\text{–}C_{10}H_4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

mit:

α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile u. Winther,
α-Naphtolmonosulfosäure S des Patentes Nr. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776,
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281,
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 vorstellt,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 18027,

β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112,
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 44079,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G }, welche beide aus den β-
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R } Naphtoldisulfosäuren R und G des Patentes Nr. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten werden,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 erhalten wird,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 67829,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261,
Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere A }, welche bei dem Ver-
Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere B } schmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entstehen,
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, mit Aetzalkalien verschmilzt.
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785 mit Alkalien verschmilzt,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure des Patentes Nr. 67563,
Trioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entsteht,
α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtylamin,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin,
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°,
α-Oxynaphtoësäure,
Naphthionsäure,
Naphtalidinsulfosäure,
β-Naphtylaminsulfosäure Brönner,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure,
β-Naphtylamin-α-sulfosäure,
β-Naphtylamindisulfosäure R.

Nr. 80033. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Dis- und Trisazofarbstoffen unter Verwendung der β-Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 7. Februar 1891.

Direct färbende Disazofarbstoffe, die den in der Patentschrift Nr. 55648 beschriebenen, aus γ-Amidonaphtolsulfosäure hergestellten Farbstoffen in ihren Eigenschaften nahe stehen, lassen sich aus der-

jenigen β-Amidonaphtoldisulfosäure erhalten, welche aus der der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 entsprechenden β-Naphtylamintrisulfosäure in der Alkalischmelze (Patent Nr. 53023) entsteht.

Von besonderem Werthe sind die in alkalischer Lösung gebildeten schwarzen Farbstoffe.

Farbstoffe aus p-Diaminen und β-Amidonaphtoldisulfosäure.

Beispiel I.

18 kg Benzidin werden diazotirt und mit der alkalischen Lösung von 70 kg β-Amidonaphtoldisulfosäure vermischt. Nach einigen Stunden ist der Farbstoff gebildet, er scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz, er ist leichter löslich als das Diaminschwarz (aus der γ-Monosulfosäure) und die Färbungen sind daher weniger waschecht. Man kann jedoch die Thatsache benutzen, dass die alkalisch gebildeten Amidonaphtolfarben eine freie Amidogruppe enthalten und diazotirbar sind, demgemäss den Farbstoff auf der Faser diazotiren und die Diazoverbindung mit Phenolen oder Aminen combiniren, um auf solche Weise echtere Färbungen zu erzielen.

Dem Benzidin analog reagiren andere p-Diamine, wie z. B. o-Toluidin. Der betreffende Farbstoff färbt schwarzblau und zeigt das gleiche Verhalten wie der Benzidinfarbstoff.

Farbstoffe aus p-Diaminen, β-Amidonaphtoldisulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Beispiel II.

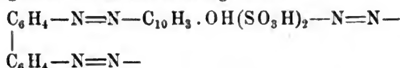
Der in früher beschriebener Weise dargestellte Zwischenkörper aus 18,4 kg (1 Aeq.) Benzidin und 24 kg (1 Aeq.) γ-Amidonaphtolsulfosäure wird in alkalischer Lösung mit 33 kg (1 Aeq.) der β-Amidonaphtoldisulfosäure combinirt. Der Farbstoff färbt blauschwarz. Er steht in seinem Verhalten in der Mitte zwischen dem Diaminschwarz R und dem im Beispiel I. beschriebenen Farbstoff. Er ist gut löslich und die Färbungen sind genügend waschecht.

Beispiel III.

In der in der Patentschrift Nr. 67104 beschriebenen Weise wird das aus 18,4 kg (1 Aeq.) Benzidin und 24 kg (1 Aeq.) γ-Amidonaphtolsulfosäure erhaltene Zwischenproduct diazotirt und die entstandene Tetrazoverbindung mit 70 kg (2 Aeq.) β-Amidonaphtoldisulfosäure combinirt. Die Reaction verläuft ganz analog dem in dem genannten Patente gegebenen Beispiele. Der Farbstoff färbt blauschwarz, ist etwas leichter löslich als die früher beschriebenen, stimmt aber sonst in seinen Eigenschaften (Diazotirbarkeit etc.) mit jenen überein.

Beispiel IV.

1 Aeq. Tetrazodiphenyl vereinigt sich mit 1 Aeq. der β-Amidonaphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung zu einem Zwischenkörper, der, weiter in saurer Lösung mit Nitrit behandelt, eine Tetrazoverbindung von folgender Zusammensetzung liefert:



$$\begin{array}{l} C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_3 . OH(SO_3H)_2-N{=}N- \\ | \\ C_6H_4-N{=}N- \end{array}$$

Dieselbe ist violett gefärbt und wasserlöslich. Sie verhält sich in jeder Beziehung analog dem früher beschriebenen Derivat der γ-Amidonaphtolsulfosäure. Wird dieselbe mit 2 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt, so erhält man ein tiefschwarz färbendes Product. Die früher gegebene Vorschrift kommt unverändert zur Anwendung.

In den vorstehenden Beispielen II., III. und IV. kann an Stelle von Benzidin ein anderes Diamin, z. B. Tolidin, verwendet werden, ohne dass der Ton der Färbungen wesentlich verändert wird.

Farbstoffe aus p-Diaminen, α-Naphtylamin und β-Amidonaphtoldisulfosäure.

Beispiel V.

Das Verfahren schliesst sich dem in der Patentschrift Nr. 64398 gegebenen Beispiel an. Der Zwischenkörper aus 18,4 kg (1 Aeq.) Benzidin und 14,3 kg (1 Aeq.) α-Naphtylamin wird diazotirt und die Tetrazoverbindung combinirt mit 70 kg (2 Aeq.) β-Amidonaphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung.

Der gebildete Farbstoff färbt grauschwarz.

Tolidin, an Stelle von Benzidin verwendet, liefert ein Product von gleichen Färbeeigenschaften.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Baumwolle direct färbenden Dis- und Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die β-Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023 in alkalischer Lösung zu folgenden Combinationen kuppelt:

1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit

a) 2 Mol. der genannten Säure,

b) 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (gemäss Patent Nr. 57857),

c) 1 Mol. der genannten Säure, welche Verbindung nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure vereinigt wird (gemäss Patent Nr. 67104),

d) 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (gemäss Patent Nr. 55857) oder 1 Mol. α-Naphtylamin (gemäss Patent Nr. 39096),

welche Verbindung nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Mol. der genannten Säure vereinigt werden.

Nr. 80070. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe mittelst $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 79780 vom 11. Februar 1894.

Vom 13. Februar 1894.

Bei weiterer Ausbildung des in der Patentschrift Nr. 79780 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass die $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, mit den Tetrazoverbindungen von p-Diaminen im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. combinirt, ein Zwischenproduct liefert, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und sich daher mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bezw. einer Sulfo- oder Carbonsäure dieser Körper verbinden lässt.

Die Fähigkeit der $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, säurebeständige Farbstoffe zu liefern, kommt auch, soweit nicht der zweite Component einen gegentheiligen Einfluss hat, in den mittelst derselben hergestellten gemischten Farbstoffen zum Ausdruck; fernerhin lassen sich die letzteren auf der Faser gleichfalls diazotiren und entwickeln.

Beispiel: 18,2 kg Benzidin werden in bekannter Weise in Tetrazodiphenyl übergeführt und die Lösung des letzteren zu einer mit essigsaurem Natron oder mit Soda versetzten Lösung von 37 kg $\beta_1\beta_4$-naphtylendiamindisulfosaurem Natrium gegeben; sobald die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, säuert man an, giebt eine Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in der erforderlichen Menge Salzsäure zu und lässt längere Zeit rühren. Die gebildete Farbstoffsäure scheidet sich aus; sie wird durch Zusatz von Alkali gelöst und der Farbstoff mit Salz gefällt.

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle in salzhaltiger Flotte roth; wird die mit demselben gefärbte Baumwolle mit Nitrit und verdünnten Säuren behandelt, so wird der Farbstoff auf der Faser diazotirt und liefert beim nachherigen Entwickeln mit m-Toluylendiamin ein Schwarzbraun.

An Stelle des α-Naphtylamins kann man andere Componenten anwenden; so erhält man beispielsweise aus dem Zwischenproduct Benzidin-$\beta_1\beta_4$-naphtylendiaminsulfosäure mit:

Salicylsäure einen orange färbenden Farbstoff,
m-Toluylendiamin einen braunroth färbenden Farbstoff,
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure einen korinth färbenden Farbstoff,
β-Naphtol einen violett färbenden Farbstoff.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 79780, darin bestehend, dass man, anstatt 2 Mol. der $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamin-

disulfosäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins zu combiniren, hier gemischte Disazofarbstoffe herstellt, indem man die eine Diazogruppe der erwähnten Tetrazoverbindung mit 1 Mol. jener Säure, die andere mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bezw. einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, die Herstellung gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. $\beta_1 \beta_4$ - Naphtylendiamindisulfosäure entstehende Zwischenproduct mit nachfolgenden Substanzen combinirt: α-Naphtylamin, Salicylsäure, m-Toluylendiamin, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure und β-Naphtol.

Nr. 80095. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 40954 vom 26. Januar 1886.

Vom 26. Mai 1893.

Bei weiterer Ausbildung des durch das Hauptpatent und dessen Zusätze geschützten Verfahrens wurde gefunden, dass sich auch die Monosulfosäure des Aethylbenzylanilins bezw. Methylbenzylanilins mit Vortheil zur Herstellung von gemischten Diazofarbstoffen nach oben genanntem Verfahren verwenden lässt.

Die Combination der Aethylbenzylanilin- bezw. Methylbenzylanilinmonosulfosäure mit Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl kann entweder in sodaalkalischer oder in essigsaurer Lösung erfolgen; die aus den Tetrazoverbindungen und 1 Mol. der vorgenannten Säuren darstellbaren Zwischenproducte scheiden sich als dunkle Niederschläge aus und werden alsdann in bekannter Weise mit einem zweiten Componenten vereinigt.

Technisch verwerthbare Farbstoffe wurden auf diese Art unter Anwendung der Componenten erhalten, wie sie in der Tabelle auf folgender Seite angegeben sind.

Die analogen, vom Tolidin sich ableitenden Combinationsproducte zeigen eine röthere bezw. blauere Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung substantiver gemischter Disazofarbstoffe nach dem Verfahren des Patentes Nr. 40954 bezw. dessen Zusätzen, darin bestehend, dass eine Diazogruppe der Tetrazoverbindungen aus Benzidin oder Tolidin mit Aethylbenzyl- bezw. Methylbenzylanilinsulfosäure verbunden, die andere mit 1 Aeq. folgender Körper combinirt wird: Phenol, Resorcin, o-Kresol, Salicylsäure, o-, p-, m-Kresotinsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure Br, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylaminmonosulfosäure F, β-Oxy-

naphtoësäure (Schmelzpunkt 216°), α-Naphtol-α-monosulfosäure N W, α-Naphtoldisulfosäure ε, β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtoldisulfosäure R.

Zwischenproduct aus Aethylbenzyl- bezw. Methylbenzylanilinmonosulfosäure und Benzidin combinirt mit:	
Phenol	orange
Resorcin	bräunlich roth
o-Kresol	röthlich orange
Salicylsäure	orange
o-, p- oder m-Kresotinsäure	
β Naphtylaminmonosulfosäure Br	roth
β-Naphtylamindisulfosäure R	
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	roth
β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216°)	braunviolett
α-Naphtol-α-monosulfosäure N W	corinth
α-Naphtoldisulfosäure ε	
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	
β-Naphtoldisulfosäure R	

Nr. 80223. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Thiobase des Diamidodiphenylmethans.

Dr. Alfred Thauss in Berlin.

Vom 5. Mai 1894.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das p-Diamidodiphenylmethan insofern eine gewisse Aehnlichkeit mit dem p-Toluidin aufweist, als es wie dieses beim Verschmelzen mit Schwefel eine Thiobase liefert, die von ungebeizter Baumwolle fixirt wird und sich auf der Faser diazotiren lässt.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht zweckmässig in der Weise, dass 4 bis 5 Gewthle. Diamin mit 1 Gewthl. Schwefel im Oelbade und unter Anwendung eines Rührers sechs bis acht Stunden auf Temperaturen von 140 bis 180° erhitzt werden. Wenn gegen Schluss der Reaction die Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, übergiesst man die erkaltete braunrothe Schmelze mit einer dem Gewicht des angewendeten Diamins etwa entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure, bis die über dem ausgefällten Chlorhydrate stehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt erscheint. Zur weiteren Reinigung wird dann das ausgeschiedene Salz einer abermaligen Fällung durch Salzsäure unterzogen. Vermittelst Alkali erhält man die freie Base in Gestalt bräunlich gelber Flocken.

Die so gewonnene Schwefelverbindung des Diamidodiphenylmethans unterscheidet sich wesentlich von den in der Patentschrift Nr. 57963 beschriebenen durch Verschmelzen tetraalkylirter Diamidodiphenylmethane mit Schwefel dargestellten Thiobasen. Während in diesen der Schwefel sehr locker gebunden ist, so dass er bei Gegenwart von Salz-

säure sogleich durch Sauerstoff verdrängt wird, kann die vorliegende Thiobase stundenlang mit Säuren gekocht werden, ohne dass eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder nennenswerthe Zersetzung wahrzunehmen wäre. Ebenso ist, im Gegensatz zum Tetramethyldiamidothiobenzophenon, die neue Base gegen freies Hydroxylamin beständig.

Eine weitere Stütze dafür, dass das Diamidodiphenylmethan mit Schwefel nicht in analoger Weise reagirt wie die entsprechenden tetraalkylirten Basen, besteht in der Fähigkeit der neuen Thiobase, sich ähnlich derjenigen des p-Toluidins auf ungebeizter Baumwolle fixiren, diazotiren und combiniren zu lassen. Diese Eigenschaft findet nur in der Annahme, dass der Schwefel hierbei auch auf eine Amidogruppe substituirend einwirkt, ähnlich wie beim p-Toluidin und seinen Homologen, eine befriedigende Erklärung.

Die neue Thiobase ist charakterisirt durch ihre Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird sie schon durch wenig Wasser in braungelben Flocken sofort wieder ausgefällt. Das Chlorhydrat ist dagegen in Wasser leicht mit braun- bis violettrother Farbe löslich, wird aber schon durch wenig Salzsäure, selbst wenn dieselbe verdünnt zugegeben wird, in Gestalt violettrother Flocken sogleich wieder ausgefällt. Baumwolle, wenn sie einige Zeit in der kalten oder erwärmten Lösung liegt, fixirt das Salz mit seiner Lösungsfarbe, die in Berührung mit Alkali in diejenige der freien Base umschlägt.

Der Körper lässt sich sowohl in Lösung wie auf der Faser diazotiren und combiniren und soll demgemäss zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer durch Verschmelzen von p-Diamidodiphenylmethan mit Schwefel erhältlichen schwefelhaltigen Base, welche ungebeizte Baumwolle in saurer Lösung braunroth anfärbt und sich auf der Faser diazotiren und combiniren lässt.

Nr. 80234. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche sich von der Amidonaphtolsulfosäure des Patentes Nr. 62289 ableiten.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

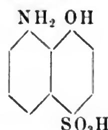
Vom 12. August 1893.

Nach den bisherigen Erfahrungen tauschen solche α-Amido-α-sulfosäuren des Naphtalins, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern enthalten, wie z. B. die α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure, beim Verschmelzen mit Aetzalkalien unter Erhaltung der Amidogruppe die Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus und es entsteht das entsprechende Amidonaphtol; ebenso verhält sich gemäss Patent Nr. 55404 die α_1-Naphtylamin-α_4-

sulfosäure. Auch bei Eintritt einer weiteren Sulfogruppe bleibt dieses Verhalten maassgebend; so bildet die α_1-Naphtyl-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure, wie in dem Patente Nr. 63074 gezeigt, beim Verschmelzen mit Aetzalkalien die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Ein Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl unter Erhaltung der Sulfogruppe findet beim Erhitzen mit Alkalien nach den bisherigen Erfahrungen bei den α-Naphtylamin-α-sulfosäuren nur dann statt, wenn die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe steht, vorausgesetzt, dass nicht wie in dem vorstehend angeführten Falle leicht durch Hydroxyl ersetzbare Sulfogruppen ihren Einfluss ausüben. So giebt die α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure nach Patent Nr. 46307 die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, ebenso bleibt in der von der genannten Naphtylaminsulfosäure sich ableitenden α-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_3$-disulfosäure nach Patent Nr. 41957 die in α-Stellung befindliche Sulfogruppe intact, während die α-Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.

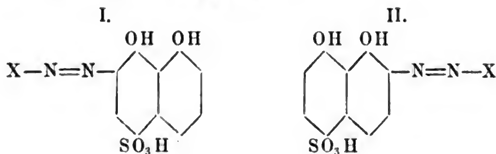
In directem Gegensatz zu diesen seitherigen Erfahrungen steht nun die Beobachtung, dass die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 62289, welcher die Fomel



zukommt, beim Verschmelzen mit Alkalien unter geeigneten Bedingungen die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht und in die entsprechende $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeht.

Wie sich gezeigt, können nun auch die durch Combination dieser Amidonaphtolmonosulfosäure mit Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe durch Verschmelzen mit Aetzalkalien in Farbstoffe der entsprechenden Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeführt werden. Im Uebrigen zeigen diese Farbstoffe der Amidonaphtolsulfosäure ein wesentlich anderes chemisches Verhalten, wie solche aus gewissen anderen Amidonapotolsulfosäuren. So gehen z. B. die Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch Erwärmen mit Mineralsäuren in Farbstoffe der Dioxynaphtalinreihe über (s. Patent Nr. 70345); dementgegen führt bei den von der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Patentes Nr. 62289 abgeleiteten Azofarbstoffen die Einwirkung von Mineralsäuren etwa in der im Beispiel I. des Patentes Nr. 70345 beschriebenen Weise nicht zu Dioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffen. Die aus der Kalischmelze hervorgehenden, von der Amidonaphtolmonosulfosäure abstammenden Farbstoffe unterscheiden sich von den in den Patenten Nr. 54116 und Nr. 59594 beschriebenen Azofarbstoffen der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure chemisch durch die verschiedene Stellung der Azogruppe; die Constitution der in genannten Patenten

beschriebenen Farbstoffe wird nach ihrer Entstehung durch die Formel I., die Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Farbstoffe durch die Formel II. zum Ausdruck gebracht:



Beispiel für die Darstellung dieser Farbstoffe:

Eine aus 20 Gewthln. sulfanilsaurem Natron, 30 Gewthln. Salzsäure und 7 Gewthln. Nitrit nach bekannter Methode dargestellte Lösung von Diazobenzolsulfosäure wird in 24 Gewthln. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Patentes Nr. 62289, welche in der 100fachen Menge Wasser gelöst bezw. suspendirt sind, eingetragen. Man rührt, bis eine Probe aufgekocht keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt. Beim Aufkochen geht der Farbstoff in Lösung; nach Zusatz von einem Fünftel des Gesammtvolumens concentrirter Salzlösung lässt man erkalten, wobei der Farbstoff in krystallinischer Form sich ausscheidet; man filtrirt, presst und trocknet. Der so dargestellte Farbstoff wird mit der sechsfachen Menge seines Gewichtes einer Natronlauge von 40° B. in offenem Gefässe oder in einem Autoclaven auf 120 bis 130° erhitzt, bis die in Wasser anfangs blauroth lösliche Schmelze eine constant bleibende gelbrothe Lösung giebt. Man trägt hierauf die Schmelze in überschüssige verdünnte Schwefelsäure (25 Proc. SO_4H_2 enthaltend) ein und versetzt die zum Kochen erhitzte tiefrothe Lösung mit Kochsalz.

Der Farbstoff scheidet sich in krystallinischer Form aus, nach dem Abkühlen wird derselbe auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt Wolle im sauren Bade roth.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den von der in Patent Nr. 62289 beschriebenen Monosulfosäure des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols sich ableitenden Azofarbstoffen durch Verschmelzen derselben mit Aetzalkalien.
2. Diejenige Ausführungsform des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, welche darin besteht, dass der aus Diazosulfanilsäure und der genannten $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure in saurer Flüssigkeit entstehende Azofarbstoff mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt wird, bis eine Probe in Wasser gelöst eine Aenderung der Nuance nicht mehr erkennen lässt.

Nr. 80263. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diazoverbindungen aus Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 25. October 1893.

Die Entwickelung von Farbstoffen auf der Faser durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole ist in der Färbereitechnik mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da die Darstellung der Diazoverbindungen in Folge ihrer Unbeständigkeit in der Färberei selbst geschehen muss und für einen glatten Verlauf derselben eine Reihe umständlicher Bedingungen mit grosser Sorgfalt einzuhalten sind. Andererseits führen in einzelnen Fällen gerade die für die Diazotirung günstigsten Verhältnisse zu Lösungen, welche in Folge ihres starken Gehaltes an Säure oder Salzen für die erwähnte Farbstoffentwickelung unbrauchbar sind. Es ist daher seit langem Bedürfniss in der Färberei geworden, ein Mittel oder Verfahren zu finden, welches die Herstellung dieser Verbindungen ohne grosse Umständlichkeit gestattet.

Als äusserst praktisches Mittel haben sich nun die in der Patentschrift Nr. 78874 genannten Salze von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen erwiesen, welche zu einer äusserst einfachen Darstellung der entsprechenden Diazoverbindungen vorzüglich geeignet sind, wobei die erwähnten, den Färber in hohem Grade belästigenden Uebelstände vollständig vermieden werden.

Wird die wässerige Lösung z. B. des Natronsalzes des p-Nitrophenylnitrosamins mit verdünnter Essigsäure oder Mineralsäure etwa in dem Verhältniss von 1 : 1 Mol. versetzt, so scheiden sich sehr schwer lösliche, flimmernde, schwefelgelbe Krystalle aus; diese sind jedoch nicht das gesuchte p-Nitrodiazobenzol, sondern dessen Isomeres, das freie p-Nitrophenylnitrosamin, welches in verdünnter Natronlauge sich leicht mit gelber Farbe löst und gegenüber Basen und Phenolen in alkalischer Lösung sich ebensowenig reactionsfähig erweist wie das Natronsalz, ohne die grosse Beständigkeit desselben zu theilen; auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure in dem Verhältniss von 1 Mol. Natronsalz des Nitrosamins zu 2 Mol. Säure oder bei Gegenwart eines Ueberschusses an Säure dagegen tritt nach und nach Lösung ein, und diese Lösung enthält alsdann die Diazoverbindung des p-Nitroanilins.

Beispiel: 10 Gewthle. des Natronsalzes des Nitrophenylnitrosamins werden in der 25 fachen Menge kalten Wassers gelöst und in 90 Gewthle. einer 6 proc. Salzsäure eingetragen; die zuerst auftretende Ausscheidung des freien Nitrosamins verschwindet nach einiger Zeit in

dem Maasse, als die Umlagerung zur Diazoverbindung vor sich geht. Eine etwa noch bestehende Ausscheidung prüft man nach dem Sammeln auf dem Filter durch Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge, welche das Nitrosamin durch das Auftreten einer gelben Lösung zu erkennen giebt. Ist auf diese Weise Nitrosamin nicht mehr zu erkennen, oder ist die Lösung klar geworden, so ist die Bildung der Diazoverbindung beendet.

Wendet man an Stelle der im Beispiel angegebenen Menge des Natronsalzes die demselben entsprechende Gewichtsmenge des freien Nitrosamins an, welches in der 30 fachen Menge kalten Wassers suspendirt ist, und verfährt im Uebrigen wie beschrieben, so gelangt man gleichfalls zur Diazoverbindung des p-Nitranilins.

Je grösser die Menge der angewendeten Säure ist, um so schneller vollzieht sich die Umlagerung des Nitrosamins; dieselbe wird ferner beschleunigt durch Erhöhung der Temperatur, wobei jedoch die grössere Unbeständigkeit der Diazoverbindung in der Wärme zu beachten ist. Endlich übt der Zusatz einer kleinen Menge von Nitrit — etwa 1 Proc. des Gewichts vom angewendeten Nitrosaminsalz — eine bedeutende Wirkung in Bezug auf die Schnelligkeit der Umlagerung aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazo- und Tetrazoverbindungen aus Nitrosaminen primärer, aromatischer Amidoverbindungen, darin bestehend, dass man diese Nitrosamine oder deren Salze mit der für die Bildung der Säuresalze der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen sich berechnenden Menge oder mit einem Ueberschuss von verdünnter Säure versetzt und damit verrührt, bis eine Probe die Anwesenheit von Nitrosamin nicht mehr erkennen lässt.
2. Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens behufs Darstellung der Diazoverbindung des p-Nitroanilins, darin bestehend, dass man das p-Nitrophenylnitrosamin oder dessen Salze nach dem im Anspruch 1. beschriebenen Verfahren behandelt.

Nr. 80323. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol.

Dr. Otto N. Witt in Westend bei Berlin.

Vom 31. März 1894.

Das p-Phenylendiamin, dessen Anwendung zu technischen Zwecken zunimmt, wird bisher fabrikmässig durch Nitrirung von Acetanilid und nachfolgende Spaltung und Reduction des erhaltenen Productes bereitet. Der von der Theorie ebenfalls vorgezeichnete Weg der Reduction des leicht zugänglichen Amidoazobenzols ist bisher für technische Zwecke

nicht betreten worden, weil kein einfaches Mittel zur Trennung des entstandenen Gemisches von Anilin und p-Phenylendiamin bekannt ist.

Amidoazobenzol kann durch verschiedene Reductionsmittel in seine Bestandtheile zerspalten werden. Sehr geeignet ist zu diesem Zwecke die in ihren Wirkungen auf Azofarbstoffe bekannte Mischung aus Zinnchlorür und Salzsäure (s. Ber. 21, 3468 ff.). Es gelingt indessen nicht, das auf diese Weise entstehende Gemisch von Zinnchlorid mit den Chlorhydraten des Anilins und p-Phenylendiamins durch fractionirte Krystallisation zu trennen. Eine unvollständige Trennung kann durch Verwendung von Alkohol statt Wasser als Lösungsmittel erzielt werden, doch beträgt auch auf diese Weise die Ausbeute an p-Phenylendiaminchlorhydrat im besten Falle etwa 75 Proc. der theoretischen.

Dagegen eignet sich das nachfolgende Verfahren zu einer quantitativen Trennung der Reductionsproducte. Es beruht auf der bisher unbekannten Thatsache, dass Amidoazobenzol in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür auch ohne Zusatz von Salzsäure glatt reducirt wird. Das gebildete p-Phenylendiamin entzieht den anderen Chloriden diejenige Menge Salzsäure, deren es zur Bildung seines normalen Chlorhydrates bedarf, und scheidet sich quantitativ in Form feiner Blättchen aus der alkoholischen Flüssigkeit aus, welche dadurch zu einem dicken Krystallbrei gesteht. In der von den Krystallen getrennten alkoholischen Mutterlauge ist die Gesammtmenge des gebildeten Anilins in Form einer leicht löslichen Zinnverbindung enthalten. Aus dieser Mutterlauge kann in bekannter Weise zuerst der Alkohol regenerirt und alsdann das Anilin und das Zinn wiedergewonnen werden. Das abfiltrirte p-Phenylendiaminchlorhydrat wird mit wenig Alkohol nachgewaschen und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Es wird auf diese Weise vollkommen rein in schneeweissen Nadeln und Prismen erhalten.

Patentanspruch: Die Herstellung von p-Phenylendiaminchlorhydrat durch Reduction von Amidoazobenzol mit Zinnsalz in alkoholischer Lösung ohne Zusatz von Salzsäure.

Nr. 80409. Cl. 8. Herstellung blauer Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung des Dianisidins oder des Diphenetidins und β-Naphtol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 4. November 1893.

Es ist bekannt, dass seit einigen Jahren sowohl in der Färberei als auch im Zeugdruck die unlöslichen Azofarben auf der Baumwollfaser in grossen Mengen und fast ausschliesslich als β-Naphtolverbindungen entwickelt werden. Während dieser Zeit war man vergeblich

bemüht, ein schönes und echtes Blau als Azofarbe auf der mit β-Naphtolnatrium imprägnirten Baumwollfaser herzustellen, und es ist bis jetzt nur unter Anwendung der β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216° C.) an Stelle des Naphtols gelungen, ein Blau von einiger Schönheit und Haltbarkeit zu entwickeln, indem man hierzu die Diazoverbindung des Dianisidins benutzte. Die erhaltene Farbe leidet aber an dem Uebelstande, dass sie bei der Behandlung mit warmer Seifenlösung an Intensität erheblich abnimmt und in diesem Falle bei bedruckten Stoffen das Weiss stark eingefärbt wird.

Erst durch Behandlung solcher bedruckter oder gefärbter Stoffe, gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 50463, mit siedenden Kupfersalzlösungen wird grössere Waschechtheit erzielt.

Der Verwendung der β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216° C.) als „Grundirungsmittels" hat sich aber neben ihrem hohen Preise auch der Umstand hindernd entgegengestellt, dass sich auf ihr neben dem Blau (aus Dianisidin) keine brauchbaren Nebenfarben, z. B. Roth, Orange, Bordeauxroth, Braun etc., entwickeln liessen, die Ausführung mehrfarbiger Druckmuster hierdurch also ausgeschlossen war.

Wir haben nun gefunden, dass man unter geeigneten Umständen auf der mit β-Naphtolnatrium grundirten Baumwollfaser mittelst einer aus Dianisidin bereiteten und mit Kupfersalzen versetzten Diazolösung ein prachtvolles Blau erhält, während ohne Anwendung von Kupfersalzen nur ein rothes, stumpfes Violett erhalten wird. Der Farbstoff selbst, welcher aus Dianisidin und β-Naphtol erhalten wird, ist in der Patentschrift Nr. 38802 erwähnt. Ein ähnlicher Effect wird auch bei Verwendung von Diphenetidin an Stelle des Dianisidins in Verbindung mit Kupfersalzen erreicht.

Wenn auch andere Metallsalze zur Nuancirung der Farbe geeignet sind, so sind doch die Kupferverbindungen, z. B. Kupfersulfat, -nitrat, -acetat und vor allem Kupferchlorid für diese Zwecke am vortheilhaftesten geeignet.

Das Verfahren zur Herstellung dieser blauen Farbe ist im Princip das für Erzeugung unlöslicher Azofarben auf der Faser angewendete.

Der Stoff wird mit β-Naphtolnatrium unter Zusatz von Türkischrothöl, Ricinusölseife oder dergl., sowie essigsaurem Natron, phosphorsaurem Natron geflatscht, gut getrocknet und dann mit der entsprechend verdickten, mit Kupferchlorid versetzten Diazolösung bedruckt oder durch diese im unverdickten Zustande passirt.

Wir haben hierbei gefunden, dass für den Ausfall und zur Erzielung des Blaues in seiner lebhaftesten und grünstichigsten Nuance die Anwendung von Türkischrothöl, Ricinusölseife etc. in der Grundirung unumgänglich nothwendig und die Wahl des in anderen Fällen ziemlich gleichgültigen Verdickungsmittels und des Kupfersalzes von einschneidender Bedeutung ist. Im Gegensatz zu den anderen auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben hält das aus Dianisidin, β-Naphtol

und Kupfersalz erzielte Blau kurzes Dämpfen sehr gut aus, und seine Nuance wird durch eine Passage durch den Mather-Platt-Schnelldämpfapparat erst vollends lebhaft entwickelt.

Beispiel: Der Stoff wird geflatscht mit einer Lösung von 150 g β-Naphtol, 250 g Natronlauge 22° B., 500 g Ricinusölseife und 200 g essigsaurem Natron in 10 Liter, sodann gut getrocknet und mit folgender Druckfarbe bedruckt.

Druckfarbe:

Dianisidinbase	60 g	I. auf 0° C. abkühlen,
Salzsäure 22° B.	100 ccm	
Wasser	3,1 Liter	
Traganthwasser	2 kg	
Natriumnitritlösung (145 g im Liter)	280 ccm	II. auf 0° C. abkühlen,
Traganthwasser	650 g	

II. in I. einrühren, nach 15 Minuten Stehen im Eis und öfterem Rühren zufügen

Wasser	1590 ccm	auf 0° C. abkühlen.
Kupferchlorid 40° B.	180 „	
Traganthwasser	650 g	

Nach dem Drucke wird die Waare einmal durch den Mather-Platt-Schnelldämpfapparat passirt oder über Nacht warm verhängt, dann gut gewaschen und 20 Minuten bei 60° C. geseift. Zur Herstellung weisser Reservefarben unter dem Blau bedruckt man die mit Naphtol grundirte Waare vor der Entwickelung mit einer Zinnsalzfarbe oder noch besser mit verdicktem Natriumbisulfit, welchem man variable Mengen Natronlauge zugesetzt hat.

Beispiel:

Reserve:

Natriumbisulfit 36° B.	300 ccm
Natronlauge 40° B.	50 „
Dextrin („British gum“) fest	150 g

Der technisch wichtige und neue Effect der vorstehend beschriebenen Erfindung besteht in der Erzeugung eines bis jetzt entbehrten Blaues als unlöslichen Azofarbstoffes von prachtvoller, satter, indigoartiger Nuance und ganz hervorragend guter Seif- und Lichtechtheit, welches auch bei mehrfarbigen Ausführungen des Zeugdruckes auf β-Naphtolgrund Verwendung finden kann.

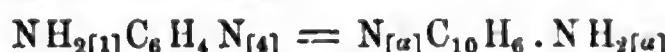
Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung unlöslicher lebhaft blauer Azofarben auf dem Wege der Druckerei und Färberei, darin bestehend, dass man auf der Faser die Diazoverbindung des Dianisidins oder Diphenetidins auf β-Naphtolnatrium bei Gegenwart von Türkischrothölen oder geeigneten Fettsäureverbindungen und Kupfersalzen einwirken lässt.

Nr. 80421. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin.**

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 17. December 1891.

Von Meldola ist eine Base



$$NH_{2[1]}C_6H_4N_{[4]} = N_{[\alpha]}C_{10}H_6 . NH_{2[\alpha]}$$

beschrieben worden, welche durch Reduction des aus p-Nitranilin und α-Naphtylamin entstehenden Nitro-Amidoazokörpers mittelst Schwefelammonium gewonnen wurde (Chem. Soc. J. 43, 432, Jahresber. 1883, 779). Diese von Meldola als „p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin" bezeichnete Base liess sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine Tetrazoverbindung überführen; durch Combination der letzteren mit Phenol, Resorcin, den Naphtolen und der β-Naphtol-β-monosulfosäure entstanden nicht näher untersuchte Combinationsproducte, welche entweder in Wasser unlöslich waren oder nach Angabe Meldola's „keine färbenden Eigenschaften besassen" (Jahresber. 1883, S. 782).

Eine technische Verwerthung hat die Base bisher nicht gefunden. Es hat sich nun im Gegensatz zu der erwähnten Beobachtung Meldola's gezeigt, dass nicht nur beim Combiniren der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalins mit der Schäffer'schen Säure ein Farbstoff entsteht, sondern dass auch durch Combination derselben mit anderen von Meldola nicht versuchten Sulfosäuren des Naphtols, Naphtylamins etc. werthvolle Farbstoffe erhalten werden können. Dieselben besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im Seifenbade oder salzhaltigen Bad zu färben; auf Wolle lassen sie sich gleichfalls und zwar in salzhaltiger Flotte fixiren; sie sind fernerhin durch Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet.

Die aus der genannten Base erhaltenen Farbstoffe zeigen fast durchweg eine dunklere Nuance als die entsprechenden Combinationen mit anderen Diaminen; die Darstellung dieser neuen Farbstoffe wird aus folgendem Beispiel ersichtlich:

26,2 kg p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalin werden mit Wasser und ca. 60 kg concentrirter Salzsäure angerührt und durch Zusatz einer Lösung von 14 kg Nitrit diazotirt. Die tief orangefarbene Lösung der Tetrazoverbindung giesst man hierauf in eine Lösung von 63,4 kg krystallisirtem naphthionsaurem Natron, welcher man einen Ueberschuss von essigsaurem Natron zugefügt hat. Man lässt die Mischung längere Zeit stehen, wärmt dann an, neutralisirt mit Soda und salzt den Farbstoff aus. Derselbe färbt Baumwolle schwarzviolett.

In vorstehendem Beispiel lässt sich die Naphthionsäure durch äquivalente Mengen anderer Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren, Dioxynaphtalinsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren er-

setzen. Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe wird nur insofern geändert, als man die Naphtol- bezw. Dioxynaphtalinsulfosäuren zweckmässig in alkalischer Lösung combinirt. Amidonaphtolsulfosäuren lassen sich sowohl alkalisch wie schwach sauer combiniren und liefern je nach der Art der Combination verschieden färbende Producte.

Technisch brauchbare Resultate wurden bis jetzt unter Anwendung folgender Componenten erhalten:

Tetrazoverbindung aus p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalin combinirt mit 2 Mol.	Färbt ungebeizte Baumolle
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure Brönner	corinthfarben
α-Naphtol-α-monosulfosäure Nevile-Winther	graublau
α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	blau
α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776)	blau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (Patent Nr. 67829)	grünlichblau
β-Naphtoldisulfosäure R	violettblau
γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) alkalisch combinirt	blauschwarz
γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) sauer combinirt	grauviolett
γ-Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	blauschwarz
Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent Nr. 53023) . .	violettschwarz

Die Oxycarbonsäuren, wie z. B. Salicylsäure, liefern nahezu unlösliche Producte.

Es lässt sich fernerhin die Tetrazoverbindung des p-Amidobenzol-azoamido-α-naphtalins zuerst mit 1 Mol. eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu einem Zwischenproducte verbinden, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit einem zweiten Molecül eines anderen Amins, Phenols bezw. deren Sulfosäuren combinirt werden kann.

Das Verfahren zur Herstellung derartiger gemischter Azofarbstoffe mag an folgendem Beispiel erläutert werden:

26,2 kg der Base werden, wie oben beschrieben, diazotirt und in essigsaurer Lösung mit 31,7 kg krystallisirtem Naphthionat combinirt; das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines dunkeln Niederschlages ab; man giebt dasselbe nach einiger Zeit zu einer bis zum Schluss alkalisch gehaltenen Lösung von γ-Amidonaphtolmonosulfosäure, lässt längere Zeit stehen und arbeitet dann in bekannter Weise auf. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwarzviolett.

In analoger Weise werden durch Anwendung äquivalenter Mengen nachstehender Sulfosäuren die Farbstoffe erhalten, wie sie in der Tabelle auf folgender Seite angegeben sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzol-

azoamido-α-naphtalins combinirt mit 2 Mol. der nachgenannten Sulfosäuren: Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure Brönner, α-Naphtol-α-monosulfosäure Nevile-Winther, α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571), α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776), Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (Patent Nr. 67829), β-Naphtoldisulfosäure R, γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023), Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent Nr. 53023).

2. Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der im Anspruch 1. genannten Tetrazoverbindung zuerst mit 1 Mol. Naphthionsäure oder α-Naphtol-α-monosulfosäure zu einem Zwischenproduct verbindet und dieses dann weiter mit 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure bezw. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. Nr. 53076) combinirt.

I. Component	II. Component	Färbt ungebeizte Baumwolle
Naphthionsäure	α-Naphtol-α-monosulfosäure Nevile-Winther	graublau
α-Naphtol-α-monosulfosäure Nevile-Winther	γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076)	schwarzblau

Nr. 80625. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Anilin und Tolidin bezw. Dianisidin.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Erster Zusatz zum Patente Nr. 73123 vom 29. Januar 1893.

Vom 19. April 1893.

Die Tetrazoverbindungen der in der Patentschrift Nr. 72431 (Zusatz zum Patente Nr. 66737) beschriebenen unsymmetrischen Basen verbinden sich mit Naphtylaminsulfosäuren oder Naphtolsulfosäuren unter Bildung von substantiven Baumwollfarbstoffen. Aus der Reihe dieser Verbindungen werden als technisch wichtige folgende angeführt:

I. Combination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd-Tolidin bezw. -Anilin mit Naphthionsäure.

3,2 kg der neuen Base werden mit Hülfe von 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine Lösung von 4,9 kg naphthionsaurem Natron und 8 kg essigsaurem Natron unter Umrühren einfliessen

Nach 12stündigem Stehen übersättigt man das Reactionsproduct mit Sodalösung, kocht auf und fällt den gebildeten Farbstoff aus seiner Lösung mit Hülfe von Kochsalz aus. Derselbe stellt getrocknet ein rothbraunes Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade roth.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett.

II. Combination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd-Dianisidin bezw. -Anilin mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Die aus 3,5 kg der neuen Base, 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 4,5 kg α-Naphtol-α-sulfosäure und 6 kg kohlensaurem Natron einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. Derselbe bildet getrocknet ein braunes, metallglänzendes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade blau.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist graublau.

Patentansprüche:

1. Darstellung eines rothen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Patentes Nr. 73123 durch Combination von 2 Mol. α-Naphthionsäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift Nr. 72431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Tolidin und Anilin.
2. Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Patentes Nr. 73123 durch Combination von 2 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift Nr. 72431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin.

Nr. 80626. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit o-Amidophenol und Tolidin bezw. Dianisidin.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 73123 vom 29. Januar 1893.

Vom 2. November 1893.

Aus den Tetrazoverbindungen der unsymmetrischen Basen, die in der Patentschrift Nr. 74642 beschrieben sind, erhält man durch Combination mit Naphtylaminsulfosäuren oder Naphtolsulfosäuren in der üblichen Weise substantive Baumwollfarbstoffe. Aus der Reihe dieser Verbindungen werden folgende technisch wichtige Farbstoffe angeführt:

I. Combination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd-Tolidin bezw. -o-Amidophenol mit Naphthionsäure.

3,4 kg der neuen Base werden mit Hülfe von 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 4,9 kg naphthionsaurem Natron und 8 kg essigsaurem Natron unter Umrühren einfliessen. Nach 12 stündigem Stehen und nachherigem Erwärmen auf 50 bis 60° C. ist die Farbstoffbildung beendet; der Farbstoff wird alsdann ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet, er stellt dann ein rothbraunes Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist graustichig blauviolett.

II. Combination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd-Dianisidin bezw. -o-Amidophenol mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Die aus 3,6 kg der neuen Base, 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 4,5 kg α-Naphtol-α-sulfosäure und 6 kg kohlensaurem Natron einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen salzt man den gebildeten Farbstoff aus. Derselbe bildet getrocknet ein braunes, metallglänzendes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade blau. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grünblau.

Patentansprüche:

1. Darstellung eines rothen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Patentes Nr. 73123 durch Combination von 2 Mol. Naphthionsäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift Nr. 74642 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Tolidin und o-Amidophenol.
2. Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Patentes Nr. 73123 durch Combination von 2 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift Nr. 74642 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und o-Amidophenol.

Nr. 80652. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung beständiger Tetrazosalze der unterschwefligen Säure.

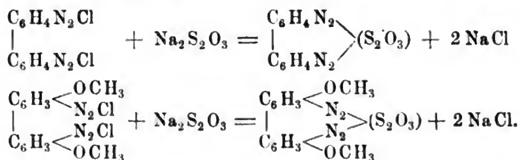
Dr. Paul Becker in Moskau.

Vom 8. März 1894.

Tetrazosalze, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen, erhält man, wenn man die Chloride des Tetrazodiphenyls, Tetrazodianisols etc. mit schwach alkalischen Lösungen von Natriumhyposulfit

vereinigt. Es scheiden sich dann sofort gelbe, voluminöse, in Wasser unlösliche Körper aus, die zu den Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren grosse Reactionsfähigkeit besitzen.

Nach den angestellten Untersuchungen verlaufen die Processe nach folgenden Gleichungen:



$$\begin{matrix}C_6H_4N_2Cl\\ |\\ C_6H_4N_2Cl\end{matrix} + Na_2S_2O_3 = \begin{matrix}C_6H_4N_2\\ |\\ C_6H_4N_2\end{matrix}\!\!>\!(S_2O_3) + 2\,NaCl$$

$$\begin{matrix}C_6H_3<^{OCH_3}_{N_2Cl}\\ |\\ C_6H_3<^{N_2Cl}_{OCH_3}\end{matrix} + Na_2S_2O_3 = \begin{matrix}C_6H_3<^{OCH_3}_{N_2}\\ |\\ C_6H_3<^{N_2}_{OCH_3}\end{matrix}\!\!>\!(S_2O_3) + 2\,NaCl.$$

Beispiel: 18,4 kg Benzidin oder 21,2 kg Tolidin oder 24,4 kg Dianisidin werden wie gewöhnlich diazotirt und dann mit einer alkalischen Lösung von 25 kg Natriumhyposulfit zusammengebracht, es scheiden sich dann gelbe, voluminöse Niederschläge aus.

Das unterschwefligsaure Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetraazodianisol haben fast gleiche physikalische Eigenschaften. Sie sind voluminöse, gelbe, amorphe Körper, die in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Benzol und Chloroform unlöslich sind, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure; in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, zersetzen sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure; mit Alkohol und Wasser gekocht, geben sie Zersetzungsproducte unter Entwickelung von Stickstoff. Mit concentrirter Natronlauge übergossen, tritt ebenfalls Zersetzung ein, doch lässt sich mit R-Salzlösung noch nach 24stündigem Stehen Farbstoff erzeugen. Kocht man aber die alkalischen Lösungen, so scheiden sich sofort unter Stickstoffentwickelung und unter Zersetzung der Diazogruppen braune Körper ab. Alle drei Verbindungen verpuffen, auf dem Platinblech erhitzt, mit starkem Knall, auch sind sie in getrocknetem Zustande beim Zerreiben explosiv. Einen wesentlich physikalischen Unterschied zeigen die drei Körper bei ihrem Verhalten im Schmelzpunktröhrchen. Das unterschwefligsaure Tetrazodiphenyl bräunt sich bei 50° und ist bei 80° völlig verkohlt, während das unterschwefligsaure Tetrazoditolyl erst bei 142 bis 145° verkohlt. Beim unterschwefligsauren Tetrazodianisol tritt zwischen 138 und 142° Verkohlung ein.

Obige drei Körper zeigen am besten ihre chemische Verschiedenheit bei ihrer Combination mit den Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren, wobei sie dieselben Farben bilden wie die salzsauren Tetrazosalze, aus denen sie dargestellt sind. Als Beispiele werden die Combinationen mit β-Naphtol angeführt:

Salzsaures Tetrazodiphenyl + β-Naphtol . . .	rothbraun,
Unterschwefligsaures Tetrazodiphenyl + β-Naphtol	rothbraun,
Salzsaures Tetrazoditolyl + β-Naphtol	violettbraun,

Unterschwefligsaures Tetrazoditolyl + β-Naphtol	violettbraun,
Salzsaures Tetrazodianisol + β-Naphtol	blau,
Unterschwefligsaures Tetrazodianisol + β-Naphtol	blau.

Besonders gut zeigen sich die Nuancenunterschiede, wenn man die Farbstoffbildung auf dem Stoffe vornimmt.

Patentanspruch: Die Darstellung fester Salze der Tetrazodiphenoläther, des Tetrazodiphenyls und ihrer Homologen durch Einwirkung der Chloride der Tetrazoverbindungen des Dianisidins, Benzidins und ihrer Homologen auf die Salze der unterschwefligen Säure.

Nr. 80816. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E.

Zusatz zum Patente Nr. 79082 vom 2. December 1892.

Vom 15. April 1893.

Nach dem in der Patentschrift Nr. 79082 beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen lassen sich noch folgende technisch wichtige gelbe Polyazofarbstoffe darstellen:

I. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazodiphenyl-Salicylsäure".

18,4 kg Benzidin werden mit Hülfe von 60 kg Salzsäure von 21° B. und 13,8 kg Natriumnitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt. Dieselbe lässt man alsdann in eine Lösung von 13,8 kg Salicylsäure und 60 kg kohlensaurem Natron unter gutem Umrühren einfliessen. Das nach zwei- bis dreistündiger Einwirkungsdauer gebildete Zwischenproduct trägt man in eine Lösung von 10 kg Dioxydiphenylmethan und 3,5 kg kaustischer Soda in ca. 500 Liter Wasser ein. Nach etwa 12 stündigem Stehen kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. Derselbe stellt getrocknet ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist violett.

II. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazoditolyl-Salicylsäure".

Man ersetzt in Beispiel I. die 18,4 kg Benzidin durch 21,2 kg Tolidin.

Der getrocknete Farbstoff bildet ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolett.

III. Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und Benzidindisazo-dioxydiphenylmethan-Salicylsäure.

Das nach Beispiel I. dargestellte Zwischenproduct trägt man in eine Lösung von 20 kg Dioxydiphenylmethan und 7 kg kaustischer Soda in ca. 800 Liter Wasser ein. Nach kurzem Stehen setzt man 40 kg kohlensaures Natron und eine aus 9,3 kg Anilin, 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit dargestellte Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu. Nach ungefähr 12stündiger Einwirkungsdauer bei gewöhnlicher Temperatur wird zur Vollendung der Reaction aufgekocht und abfiltrirt.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein braunes, in heissem Wasser schwer lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett.

IV. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan, 1 Mol. Tetrazodiphenyl-Salicylsäure und 1 Mol. Tetrazodiphenyl-Sulfanilsäure.

Die nach Beispiel III. erhaltene Benzidindisazo-dioxydiphenylmethan-Salicylsäure wird mit 40 kg kohlensaurem Natron versetzt; zu dieser Mischung fügt man alsdann das Zwischenproduct „Tetrazodiphenyl-Sulfanilsäure“, erhalten aus 18,4 kg Benzidin, 60 kg Salzsäure, 13,8 kg Nitrit, 19,5 kg sulfanilsaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron.

Die Reactionsmasse wird nach etwa 12stündigem Stehen aufgekocht und der gebildete Farbstoff ausgesalzen. Derselbe bildet getrocknet ein dunkel rothbraunes, in heissem Wasser lösliches Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelb.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett.

Patentansprüche:

1. Darstellung von Polyazofarbstoffen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 79082 durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. Salicylsäure darstellt.
2. Darstellung von gelben substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Anspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. Salicylsäure.
3. Darstellung eines gelben substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Anspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure, und 1 Mol.

des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure.

4. Darstellung eines gelben substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Anspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Diazobenzolchlorid.

Nr. 80851. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 69095 vom 14. Mai 1890.

Vom 17. März 1892.

Bei weiterer Verfolgung des durch Patent Nr. 69095 geschützten Verfahrens wurde gefunden, dass ausser den im Hauptpatente und in den Zusatzpatenten erwähnten Basen auch noch die Diazoverbindungen nachstehend im Patentanspruch angeführter Basen, combinirt mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Hauptpatentes, werthvolle Farbstoffe liefern.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist demjenigen des Hauptpatentes vollständig gleich, ebenso sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe dieselben wie diejenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes.

Beispiel: 9,2 Thle. Diphenylin werden mit 12 Thln. Salzsäure von 30 Proc. in Wasser gelöst, mit weiteren 12 Thln. Salzsäure vermischt und behufs Diazotirung bei 10° C. mit 6,9 Thln. Nitrit, in etwa 35 Thln. Wasser gelöst, versetzt. Hierauf lässt man nach etwa halbstündigem Rühren die entstandene Tetrazoverbindung in ein Gemisch von 38 Thln. Chromotropsäure und 30 Thln. Soda, die man vorher in Wasser gelöst und auf ca. 0° C. abgekühlt hat, einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Man lässt etwa 12 Stunden rühren und isolirt und reinigt den Farbstoff auf die übliche Weise.

Die charakteristischen Eigenschaften der neuen Farbstoffe sind in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man, an Stelle der im Hauptpatente genannten Diazoverbindungen, die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen nachbenannter Basen mit der genannten Säure combinirt: p-Nitro-o-anisidin, m-Nitro-p-phenetidin, p-Nitro-o-phenetidin, Diphenylin, Diamidodinaphtyltetrazodiphenylmethan (Patent Nr. 67649), p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin, erhalten durch Einwirkung von diazotirtem p-Nitranilin auf α-Naphtylamin und darauf folgende Reduction der Nitrogruppe mit Schwefelalkali (Jahresber. 1883, 779).

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung	Farbe der Lösung nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässerigen Lösung	Farbe der Lösung nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Chromfärbun[g]
p-Nitro-o-anisidin . . .	Grünschwarz	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Rothviolett	Gelbroth	Fuchsinroth	Kohlschwa[rz]
m-Nitro-p-phenetidin .	Schwarz	Violettroth	Violettroth	Rothviolett	Reinblau	Fuchsinroth	Violettroth	Schwa[rz]
p-Nitro-o-phenetidin . .	Gelbroth	Ponceauroth	Ponceauroth	Fuchsinroth	Violett	Ponceauroth	Bläulichroth	Schwa[rz]
Diphenylin	Grünschwarz	Carminroth	Braunroth	Carminroth	Blauviolett	Roth	Violettroth	Schwa[rz]
Diamidodinaphtyltetrazodiphenylmethan .	Schwarz	Graublau	Graublau	Graublau	Blau	Graublau	Blau	Grünschwa[rz]
p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin . .	Grünschwarz	Violett	Violett	Blau	Grünblau	Violett	Violettblau	Schwa[rz]

Nr. 80912. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Zusatz zum Patente Nr. 75258 vom 19. März 1892.

Vom 24. Februar 1894.

Nach vorliegender Neuerung werden aus der Dioxynaphtoëmonosulfosäure des Patentes Nr. 67000 eine Reihe neuer, ungebeizte Baumwolle grau bis schwarz färbender Farbstoffe erhalten, wenn in dem Verfahren des Patentes Nr. 75258 an Stelle der Tetrazoderivate des Benzidins, Tolidins u. s. w. die Zwischenproducte, welche bei der Combination dieser Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. α-Naphtylamin und Weiterdiazotirung nach dem durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 39096 geschützten Verfahren erhalten werden, mit 2 Mol. der Dioxynaphtoësulfosäure oder mit 1 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure und einem zweiten Molecül eines beliebigen anderen Componenten in Reaction gebracht werden.

Die dergestalt erhaltenen Farbstoffe besitzen Charakter und Echtheit der Farbstoffe des Hauptpatentes, zeigen eine noch grössere Waschechtheit, sind jedoch weniger leicht löslich.

I. Darstellung der Tetrazolösung.

46 Thle. Benzidin, 52,9 Thle. Tolidin, 57 Thle. Aethoxybenzidin oder 61 Thle. Diamidodiphenoläther werden in mit 80 Thln. Salzsäure (von 1,153) versetztem heissem Wasser (ca. 400 Thle.) gelöst; zu der auf 0 bis 5° abgekühlten Lösung werden weitere 80 Thle. Salzsäure und darauf unter Umrühren 153 Thle. einer $22^1/_2$ proc. Natriumnitritlösung (2 Mol.) hinzugefügt. Die Tetrazolösung wird abfiltrirt und

das Filtrat mit einer salzsauren Lösung von 35,7 Thln. α-Naphtylamin versetzt. Die Flüssigkeit nimmt fast momentan eine kirschrothe Farbe an, und das Zwischenproduct scheidet sich allmälig als eine undeutlich krystallinische braunrothe Masse ab.

Die Abscheidung ist aber nicht vollkommen, man muss deshalb nach etwa drei Stunden eine Probe aussalzen, um das Ende der Combination mit alkalischer Resorcinlösung zu erkennen.

Die so dargestellten Zwischenproducte werden nicht abgeschieden, sondern direct mit 76,5 Thln. einer $22^1/_2$ proc. Natriumnitritlösung weiter diazotirt.

2. Darstellung der einfachen Farbstoffe.

Nachdem die Diazotirung beendet ist, was nach etwa einstündigem Stehen eintritt, wird die Tetrazolösung, z. B. aus 46 Thln. Benzidin und 35,7 Thln. α-Naphtylamin, in eine sodaalkalische Lösung von 192 Thln. Dioxynaphtoëmonosulfosäure von 81 Proc. unter Umrühren gegossen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 15 Stunden beendet. Die Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. Die Färbungen sind hervorragend licht- und waschecht.

3. Darstellung der gemischten Farbstoffe.

Das aus 52,9 Thln. Tolidin, und 35,7 Thln. α-Naphtylamin dargestellte Zwischenproduct wird mit 76,5 Thln. einer $22^1/_2$ proc. Natriumnitritlösung weiter diazotirt.

Nachdem die Diazotirung beendet ist, was nach etwa einstündigem Stehen der Fall, wird die erhaltene Tetrazolösung in 87 Thle. Dioxynaphtoëmonosulfosäure, die in Soda gelöst sind, unter Umrühren eingetragen und das entstandene Zwischenproduct etwa eine Stunde bei 5^0 stehen gelassen.

Darauf fügt man eine sodaalkalische Lösung von 115 Thln. α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile u. Winther) von 5,3 Proc. langsam unter Umrühren hinzu. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 15 Stunden beendet; die Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Ein ähnliches Resultat wie dieses wird erhalten, wenn in diesem Beispiele an Stelle des Tolidins Benzidin, Aethoxybenzidin oder Diamidodiphenoläther, oder an Stelle der α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile u. Winther), die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder die Amidonaphtolmonosulfosäure G verwendet wird.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 75258 zur Darstellung schwarzer, einfacher und gemischter Polyazofarbstoffe der Congogruppe mittelst der Dioxynaphtoëmonosulfo-

säure des Patentes Nr. 67000, gekennzeichnet durch die Combination dieser Säure mit den Tetrazoderivaten, welche erhalten werden, wenn man die Tetrazoverbindungen des Aethoxybenzidins und Dianisidins oder gemäss dem durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 39096 geschützten Verfahren Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl mit 1 Mol. α-Naphtylamin combinirt und weiter diazotirt.

Färbungen auf ungebeizter Baumwolle mit Glaubersalz.

Weiterdiazotirung des so erhaltenen Zwischenproductes und Combination mit:	Farbstoffe aus den Zwischenproducten aus 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. der Tetrazoverbindungen aus: A. Benzidin		B. Aethoxybenzidin		C. Tolidin		D. Diamidodiphenoläther	
	helle Nuance	dunkle Nuance	helle Nuance	dunkle Nuance	helle Nuance	dunkle Nuance	helle Nuance	dunkle Nuance
2 Mol. Dioxynaphtoëmonosulfosäure (Nigrotinsäure)	graublau	schwarz	graugrün	schwarz	graublau	schwarz	violettblau	blauschwarz
1 Mol. Dioxynaphtoëmonosulfosäure und 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure Nevile u. Winther .	grauviolett	schwarz	graublau	violettschwarz	graublau	schwarz	blau	blauschwarz
1 Mol. Dioxynaphtoëmonosulfosäure und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure	grauviolett	schwarz	graugrün	grauschwarz	graublau	blauschwarz	graublau (grünlich)	blauschwarz
1 Mol. Dioxynaphtoëmonosulfosäure und 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G . .	grauviolett	violettschwarz	graublau	grauschwarz	graublau	blauschwarz	graublau	blauschwarz

Nr. 80973. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Nitro-m-phenylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 8. October 1893.

Während m-Phenylendiamin durch Vereinigung mit Monodiazoverbindungen Farbstoffe von ausgedehnter technischer Verwendung liefert (Chrysoïdin etc.), sind bekanntlich die Farbstoffe aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, z. B. des Benzidins etc., mit 2 Mol. des genannten Diamins schon wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser ohne technische Bedeutung geblieben. Allerdings sind durch Verwendung von Benzidinsulfosäure an Stelle von Benzidin etc. wasserlösliche Farbstoffe erhalten worden, indessen erwiesen sich auch diese zufolge ihrer ausserordentlichen Säureempfindlichkeit als unbrauchbar; so werden die mittelst des Farbstoffes aus Benzidindisulfosäure und m-Phenylendiamin (s. Patent Nr. 40905) auf ungebeizter Baumwolle erzeugten, an sich schön bräunlichrothen Färbungen schon durch die Kohlensäure der Luft in ein schmutziges Braunviolett verwandelt.

Das von Barbaglia (Ber. 7, 1257) beschriebene Nitro-m-phenylendiamin hat seither zur Darstellung von Azofarbstoffen noch keine Verwendung gefunden. Es war nicht vorauszusehen, ob dasselbe sich mit Diazoverbindungen werde vereinigen können, oder ob nicht vielmehr das m-Phenylendiamin in Folge des Eintritts der Nitrogruppe seine Combinationsfähigkeit theilweise oder ganz eingebüsst haben werde, wie dies bei vielen Nitroproducten anderer Farbstoffcomponenten (Nitrosalicylsäure, p-Nitrophenol, Nitranilin, Nitrodimethylanilin etc.) der Fall ist.

Es hat sich nun gezeigt, dass eine derartige Beeinträchtigung der Combinationsfähigkeit des m-Phenylendiamins durch die Nitrogruppe keineswegs eintritt, indem Nitro-m-phenylendiamin sich mit Leichtigkeit mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu Azofarbstoffen vereinigt. Unter diesen sind speciell manche der mit den zur Darstellung substantiver Farbstoffe dienenden sulfonirten p-Diaminen und sulfonirten Thiotoluidinderivaten entstehenden substantiven Farbstoffe durch die unerwartete und sehr werthvolle Eigenschaft ausgezeichnet, leuchtende, zugleich vollkommen säureechte Nuancen zu liefern, welche gegenüber denjenigen der entsprechenden nicht nitrirten Farbstoffe in ungewöhnlich hohem Grade nach Gelb hin verschoben sind. So färbt z. B. die Verbindung aus Benzidindisulfosäure (Griess) und Nitro-m-phenylendiamin Baumwolle in leuchtenden Orangetönen von vortrefflicher Licht- und Waschechtheit. Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mittelst anderer sulfonirter Paradiamine, z. B. Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, Diamidonaphtalin-β-disulfosäure, ferner mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder Primulin.

Beispiel: 34,3 kg Benzidindisulfosäure (Griess) werden in der nöthigen Menge Alkali und ca. 200 Liter Wasser heiss gelöst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in ca. 200 Liter Wasser versetzt und das Gemisch in 160 kg Salzsäure vom spec. Gew. 1,15, mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, unter Rühren einlaufen gelassen. Nach fünf Stunden giebt man hierzu eine 50 bis 60° heisse Lösung von 32 kg Nitro-m-phenylendiamin, 200 Liter Wasser und 58 kg Salzsäure vom spec. Gew. 1,15, hierauf 112 kg krystallisirtes Natriumacetat, in 336 Liter Wasser gelöst. Man lässt diese Mischung weitere drei Stunden rühren, versetzt dann allmälig mit einer Lösung von 170 kg calcinirter Soda in 1000 Liter Wasser und rührt noch weitere 24 Stunden.

Alsdann filtrirt man den abgeschiedenen Farbstoff ab, presst und trocknet.

Er stellt ein dunkelrothbraunes, schwach grün glänzendes Pulver dar, das sich in Wasser leicht löst; auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung scheiden sich rothe Flocken ab. Natronlauge erzeugt ebenfalls einen rothen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe.

Zur Darstellung der entsprechenden Farbstoffe aus anderen sulfonirten Paradiaminen, Primulin etc., verfährt man in völlig analoger Weise. Man erhält so mit Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, Diamidonaphtalin-β-disulfosäure einen orangefarbenen, mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure und mit Primulin einen goldgelben Farbstoff von entsprechend guten Eigenschaften.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von gelben bis gelbrothen substantiven Farbstoffen aus Nitro-m-phenylendiamin durch Paarung desselben mit zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienenden sulfonirten p-Diaminen und sulfonirten Thiotoluidinderivaten.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung der Griess'schen Benzidindisulfosäure auf 2 Mol. m-Nitrophenylendiamin einwirken lässt.

Nr. 81036. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes aus m-Nitrotolidin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 6. Februar 1892.

In der Patentschrift Nr. 44797, Zusatz zum Patente Nr. 31658, ist gezeigt, dass man durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Mol. Salicylsäure zu einem Zwischenproduct gelangt, welches noch eine verfügbare Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen zu combiniren. Ein unter Benutzung dieses Verfahrens erhältlicher Farbstoff ist sodann in der Patentschrift Nr. 72867 beschrieben. Zur Darstellung desselben wird das im oben genannten Patente benutzte Tetrazodiphenyl durch dessen Nitrosubstitutionsproduct, die Tetrazoverbindung des Mononitrobenzidins ($NH_2 : NO_2 = 1:3$) ersetzt und die letztere mit 1 Mol. Salicylsäure und sodann mit 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure combinirt. Es entsteht so ein gemischter Disazofarbstoff, welcher auf Wolle ein ebenso schönes wie echtes Ponceauroth erzeugt.

Zu einem noch blaustichigeren rothen Farbstoff gelangt man, wenn man in dem Verfahren des Patentes Nr. 72867 an Stelle der Tetrazoverbindung des Mononitrobenzidins die Tetrazoverbindung des m-Nitrotolidins ($NH_2 : NO_2 = 1:3$) verwendet und dementsprechend die letztere zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure kuppelt und das erhaltene Zwischenproduct sodann auf 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Nevile-Winther) einwirken lässt.

Der so erhaltene Farbstoff erzeugt auf gebeizter und ungebeizter

Wolle sehr klare blaustichig rothe Nuancen, die sich durch hervorragende Echtheit gegen Säure und Wäsche, Licht und Walke auszeichnen.

Beispiel: 25,7 kg m-Nitrotolidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$) (erhältlich durch Behandeln einer Lösung von 1 Mol. Tolidinsulfat in concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure) werden in üblicher Weise in die Tetrazoverbindung verwandelt und die letztere sodann in eine eiskalte, mit 60 kg Soda versetzte Lösung von 14 kg Salicylsäure einfliessen gelassen. Nach Beendigung der Bildung des Zwischenproductes setzt man eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 26 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Nevile-Winther) zu. Nach 12 stündigem Stehen erwärmt man zur Vollendung der Farbstoffbildung auf 30°, lässt noch einige Stunden stehen und isolirt den fertigen Farbstoff nach dem Aufkochen durch Zusatz von Kochsalz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes mit Hülfe von Mononitrotolidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$), darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung der genannten Diamidobase nach dem Verfahren der Patente Nr. 44797 bezw. 72867 zuerst mit 1 Mol. Salicylsäure combinirt und auf das erhaltene Zwischenproduct 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Nevile-Winther) einwirken lässt.

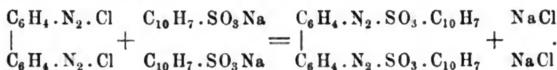
Nr. 81039. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung beständiger sulfosaurer Tetrazosalze.

Dr. Paul Becker in Moskau.

Vom 8. März 1894.

Die meisten Diazochloride der Amine sind in Wasser leicht lösliche Körper, welche sich oft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zersetzen und daher bei ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei ein ununterbrochenes rasches Arbeiten unter Eiskühlung verlangen. Auch die Chloride des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen lassen sich nicht in fester, bei gewöhnlicher Temperatur beständiger Form abscheiden. Durch Einwirkung verschiedener Salze auf oben genannte Chloride ist es nun gelungen, neue feste Tetrazosalze des Benzidins, Tolidins u. s. w. darzustellen, die getrocknet nach monatelanger Aufbewahrung vollständig den Charakter einer Diazoverbindung zeigten. Man erhält diese neuen Tetrazosalze des Benzidins u. s. w. durch Umsetzung der Tetrazochloride mit den Salzen der Naphtalinsulfosäuren. Die Bildung dieser Körper verläuft analog der Entstehung von benzolsulfinsaurem Diazobenzol ($C_6H_5N_2 . SO_2C_6H_5$) aus Diazobenzolchlorid und benzolsulfinsaurem Natron, welche Reaction W. Königs in den Berichten der Deutschen Chem. Ges., Jahrg. X. S. 1532 u. 1533, beschrieben hat. Bei Benutzung der Benzolsulfosäure

versagte ihm jedoch dieselbe Reaction. Daraus könnte man den Schluss ziehen, dass die Bildung dieser Diazokörper von der Gruppe SO_2H abhängig ist, und dass Körper mit der SO_3H-Gruppe nicht reactionsfähig sind. Wie nun aus Obigem ersichtlich, ist es mit Hülfe eines sulfurirten Kohlenwasserstoffs der Naphtalinreihe doch gelungen, feste beständige Diazoverbindungen zu isoliren. Der Process kann in folgender Gleichung versinnbildlicht werden:



$$\begin{array}{l} C_6H_4.N_2.Cl \\ | \\ C_6H_4.N_2.Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_{10}H_7.SO_3Na \\ \\ C_{10}H_7.SO_3Na \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.N_2.SO_3.C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_4.N_2.SO_3.C_{10}H_7 \end{array} + \begin{array}{l} NaCl \\ \\ NaCl \end{array}.$$

Von den verschiedenen Sulfosäuren des Naphtalins gab die α-Sulfosäure, welche sich technisch am leichtesten und billigsten darstellen lässt, auch die besten Resultate. Durch Umsetzung von α-naphtalinsulfosaurem Natron mit Tetrazodiphenylchlorid erhält man sofort das naphtalinsulfosaure Tetrazodiphenyl in kleinen goldglänzenden Schuppen, die sich leicht filtriren oder centrifugiren lassen. Diese Krystalle sind in Wasser sehr schwer löslich. Löst man dieselben in concentrirter Essigsäure und setzt dann vorsichtig Alkohol hinzu, so krystallisirt die Verbindung aus dieser Lösung in braunrothen Nadeln. Sowohl die ursprünglichen goldgelben Krystalle, als auch die durch Umkrystallisiren erhaltenen rothbraunen Nadeln schmelzen unter Zersetzung zwischen 115,5 und 117°. Obwohl der Schmelzpunkt so hoch liegt, darf man die feuchte Verbindung nicht über 70° im Trockenschranke erhitzen, weil sie sich dann zersetzen kann. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt diese Verbindung zunächst unter Verkohlung und verbrennt dann ohne Knall. Sie ist unlöslich in Aether, Benzin und Benzol, fast unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Wasser und leichter löslich in concentrirter Essigsäure. In der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Natronlauge von 40° B. übergossen, zersetzt sie sich nicht sofort, denn noch nach vielen Stunden konnte mit R-Salz die Diazogruppe nachgewiesen werden. Mit Alkohol gekocht, zersetzt sich die Verbindung unter Stickstoffentwickelung und Aldehydbildung, ferner zersetzt sie sich beim Kochen mit Wasser. In Lösungen der Amine, Naphtole und deren Sulfosäuren gebracht, zeigen die Salze eine grosse Reactionsfähigkeit. Wendet man statt des Tetrazodiphenylchlorids Tetrazoditolylchlorid an, so findet durch Zusatz von naphtalinsulfosaurem Natron ebenfalls eine Einwirkung statt, was sich aus einem geringen Farbenumschlage der Lösung, welche etwas gelber wird, zu erkennen giebt. Da aber das naphtalinsulfosaure Tetrazoditolyl leichter löslich ist als das naphtalinsulfosaure Tetrazodiphenyl, so scheiden sich erst durch Zusatz von viel Kochsalz gelbe Krystalle aus. Das Salz ist ferner löslich in Chloroform, Alkohol und Essigsäure, unlöslich dagegen in Aether, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es zersetzt sich

im Schmelzpunktrohr bei 110°. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es ebenfalls ohne Knall.

Beide Verbindungen zeigen, mit Phenolen, Aminen und deren Sulfosäuren zusammengebracht, dieselben Farbenerscheinungen wie die salzsauren Tetrazosalze, aus denen sie dargestellt waren.

Als specielle Beispiele werden die Combinationen mit β-Naphtol angeführt:

Salzsaures Tetrazodiphenyl + β-Naphtol . . .	rothbraun,
Naphtalinsulfosaures Tetrazodiphenyl + β-Naphtol	rothbraun,
Salzsaures Tetrazoditolyl + β-Naphtol	violettbraun,
Naphtalinsulfosaures Tetrazoditolyl + β-Naphtol .	violettbraun.

Besonders gut kann man diese Farbstoffbildung bei der directen Erzeugung auf dem Stoffe sehen.[1]

Die Combinationen mit β-naphtalinsulfosaurem Natron lassen sich sehr schwer aussalzen.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin werden in 50 kg Salzsäure und möglichst wenig Wasser aufgelöst und nach dem Abkühlen durch Eis mit einer concentrirten Lösung von 14 kg Nitrit versetzt. Die Flüssigkeit lässt man dann in eine concentrirte Lösung von 46 kg α-naphtalinsulfosaurem Natron laufen. Es scheiden sich sofort goldgelbe Krystalle aus, die sich sehr rasch filtriren lassen.

Beispiel II.

21,2 kg Tolidin werden wie gewöhnlich diazotirt und darauf mit einer concentrirten Lösung von 46 kg naphtalinsulfosaurem Natron vereinigt. Auf Zusatz von viel Kochsalz scheiden sich dann gelbe Krystalle ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung fester Salze des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen durch Einwirkung der Chloride der Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Homologen auf die Salze der Naphtalinsulfosäuren.

Nr. 81109. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 17. Juni 1893.

Aus Pyrogallol sind schon mehrfach Azofarbstoffe erhalten worden. Arbeitet man jedoch z. B. nach Stebbins (Ber. 8, 44 und 574) oder nach dem französischen Patente Nr. 211374, so erhält man nur werthlose Producte.

Die glatte Herstellung von Azofarbstoffen aus Pyrogallol wurde bis jetzt nur durch Einwirkung von Diazobenzoësäuren in mineralsaurer Lösung, nach Art der Bildung von Amidoazofarbstoffen, erzielt zufolge Patent Nr. 66975.

In dieser Patentschrift findet sich auch die mit den bisherigen Erfahrungen übereinstimmende Angabe, dass insbesondere alle Diazoverbindungen, welche zur Combination freies Alkali erfordern, zur Herstellung von Azofarbstoffen mit Pyrogallol nicht geeignet seien.

Im Gegensatz zu dieser Angabe wurde nun gefunden, dass gewisse Classen von Diazoverbindungen, nämlich diejenigen der p-Amidophenole, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren sich in alkalischer Lösung glatt mit Pyrogallol vereinigen lassen. In saurer Lösung, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66975, findet dagegen die Farbstoffbildung nicht statt.

Bemerkenswerth ist noch, dass diazotirtes o-Amidophenol, sowie o-Diazophenolsulfosäure ebenfalls unter Bildung von Azofarbstoffen reagiren, die jedoch nur von geringem Werthe sind, während die m-Diazophenole und deren Sulfosäuren überhaupt nicht fähig sind, sich in alkalischer Lösung mit Pyrogallol zu vereinigen.

Nach diesem Verfahren werden werthvolle Farbstoffe erhalten, welche auf chromgebeizter Faser intensiv braune Töne erzeugen, die sich durch Walkechtheit auszeichnen. Mittelst Thonerdebeizen erhält man weniger intensive, mittelst Eisenbeizen grauere Nuancen. Von den gelbbraunen Farbstoffen des Patentes Nr. 66975 unterscheiden sich die neuen Producte durch ganz andere, viel rothere und dunklere Farbtöne; ferner eignen sich die Farbstoffe aus den Amidophenolsulfosäuren in vorzüglicher Weise zum Kattundruck, was bei den Farbstoffen aus den Diazobenzoësäuren nicht der Fall ist.

Die folgenden Producte haben sich als technisch werthvoll erwiesen:

p-Diazophenol und Pyrogallol, Nuance auf chromgebeizter Wolle	rothbraun,
p-Diazosalicylsäure und Pyrogallol	dunkelbraun,
p-Diazophenolmonosulfosäure und Pyrogallol . .	braun,
α-p-Diazophenoldisulfosäure (Patent Nr. 65236) und Pyrogallol	rothbraun.

Die Farbstoffe aus p-Amidophenol und p-Amidosalicylsäure sind sehr leicht in Alkalien mit brauner Farbe löslich und werden durch Säuren in dunkeln Flocken gefällt; diejenigen aus den p-Amidophenolsulfosäuren werden durch Säuren nicht gefällt, sondern die braunen Lösungen dadurch hellgelb gefärbt. Charakteristisch für sämmtliche Farbstoffe ist, dass sie sich in alkalischen Lösungen an der Luft leicht oxydiren, wodurch dieselben missfarbig werden.

Beispiel I.

11 kg p-Amidophenol werden mit 28 kg Salzsäure 21° B. in 100 Liter Wasser gelöst und unter Zusatz von Eis mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt; alsdann wird eine Lösung von 13 kg Pyrogallol in 50 Liter Wasser und hierauf von 25 kg Soda in 100 Liter Wasser hinzugefügt. Die intensiv dunkelbraun gewordene Lösung wird nach 12 stündigem Stehenlassen mit 55 kg Essigsäure von 40 Proc. übersättigt, der Farbstoff abfiltrirt und als Teig zur Verwendung gebracht.

Beispiel II.

30 kg salzsaures Natronsalz der α-p-Amidophenoldisulfosäure (Patent Nr. 65236) werden in 300 Liter heissem Wasser gelöst; die beim Erkalten dick gewordene Masse wird mit 50 kg Eis und 15 kg Salzsäure 21° B. versetzt und mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt; alsdann fällt man die theilweise in Lösung gegangene Diazoverbindung mit 50 kg Kochsalz aus und filtrirt dieselbe ab.

Der Teig wird mit 30 kg Eis verrührt und alsdann die Lösung von 12,5 kg Pyrogallol in 30 Liter Wasser und unter gutem Rühren die Lösung von 18 kg Soda in 60 Liter Wasser zugefügt. Die gebildete dicke, dunkelbraune Paste wird nach mehrstündigem Stehenlassen mittelst 50 kg Essigsäure von 40 Proc. angesäuert und der erhaltene hellbraune Teig entweder direct zum Färben und Drucken verwendet, oder der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und bei 50 bis 60° getrocknet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass Pyrogallol in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen der p-Amidophenole vereinigt wird.
2. Die Anwendung des Verfahrens von Anspruch 1. auf folgende p-Amidophenole: p-Amidophenol, p-Amidosalicylsäure, p-Amidophenolmonosulfosäure, α-p-Amidophenoldisulfosäure des Patentes Nr. 65236.

Nr. 81134. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Alkali- bezw. Erdalkalisalzen primärer aromatischer Nitrosamine.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 21. Januar 1894.

In den Patentschriften Nr. 78874 und Nr. 81202 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen, welches darin besteht, dass man die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amidokörper mit einem Ueberschuss von Alkalien, insbesondere Aetzalkalien oder

alkalischen Erden behandelt, bis eine Probe der Reactionsmasse mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol keinen Farbstoff mehr giebt.

Es hat sich gezeigt, dass man bei gewissen Diazoverbindungen an Stelle der Aetzalkalien oder alkalischen Erden auch kohlensaure Alkalien für die Umwandlung in die entsprechenden Nitrosamine verwenden kann. Besonders leicht vollzieht sich die Umwandlung in Lösung kohlensaurer Alkalien bei solchen Diazo- und Tetrazoverbindungen, welche von Amidoverbindungen abstammen, deren basischer Charakter durch den Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen oder Halogene oder auch durch den gleichzeitigen Eintritt beider abgeschwächt ist.

Beispiel: 160 Gewichtsthle. p-Dichloranilin, dargestellt durch Nitriren und Reduciren von p-Dichlorbenzol, werden mit 350 Gewichtsthln. Salzsäure und 800 Gewichtsthln. Wasser heiss gelöst. Die beim Abkühlen breiartig erstarrende Masse wird unter Rühren nach Zugabe von 300 Gewichtsthln. Eis mit einer Lösung von 75 Gewichtsthln. Natriumnitrit in 150 Gewichtsthln. Wasser diazotirt. Die erhaltene ca. 10 proc. Diazochloridlösung wird filtrirt und rasch eingerührt in eine 45° warme Lösung von 2400 Gewichtsthln. calcinirter Soda in 10000 Gewichtsthln. Wasser.

Nach geschehener Umwandlung in das Nitrosamin, welche, wie durch die Naphtolprobe leicht festzustellen ist, augenblicklich erfolgt, wird die gelbe Lösung des Dichlorphenylnitrosaminnatriums filtrirt. Zur Abscheidung des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes versetzt man diese Lösung mit festem Aetznatron, bis eine abgekühlte Probe bei längerem Stehen eine Krystallisation kleiner Nadeln abscheidet. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und geben mit β-Naphtolnatrium in alkalischer Lösung keinen Farbstoff; wird die Mischung aber mit Essigsäure angesäuert, so erhält man ein schönes, in Wasser unlösliches Gelbroth.

Beim Eintragen von p-Dichlordiazobenzolchlorid in kalte Sodalösung findet die Umwandlung in das Nitrosamin gleichfalls statt, jedoch ist die Reaction weniger glatt und darum die Anwendung warmer Sodalösung vorzuziehen.

Ersetzt man in diesem Beispiel die Lösung des p-Dichlordiazobenzolchlorids durch eine in bekannter Weise hergestellte 10 proc. Lösung des p-Dichlordiazobenzolchlorids, so erhält man eine Lösung des p-Nitrophenylnitrosaminnatriums, welche nach dem Filtriren und Erkalten goldgelbe Nadeln der genannten Verbindung abscheidet; durch Zusatz von Kochsalz wird die Abscheidung derselben beschleunigt.

Wird die Lösung der Diazoverbindung des p-Dichloranilins nach dem in Beispiel 1. der Patentschrift Nr. 78874 angegebenen Verfahren mit Aetzalkalien oder mit Baryt- oder Kalkhydrat behandelt, so erhält man die entsprechenden Salze des p-Dichlorphenylnitrosamins; in

Rücksicht auf die grosse Löslichkeit desselben empfiehlt sich die Darstellung des am leichtesten abscheidbaren Natronsalzes.

Patentansprüche:

1. Diejenige Ausführungsform des durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 78874 geschützten Verfahrens, welche darin besteht, dass man Lösungen von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen solcher aromatischer Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, statt nach Anspruch 2. des genannten Patentes in kalte oder heisse Lösungen von Aetzalkalien oder gelöste oder suspendirte alkalische Erden, hier in kalte oder heisse Lösungen von kohlensauren Alkalien einträgt und damit verrührt, bis eine Probe der Mischung mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt auch bei längerem Stehen keinen Farbstoff bildet.
2. Die Ausführungsform des durch Anspruch 1. vorliegenden Patentes geschützten Verfahrens behufs Darstellung der Alkalisalze des p-Nitrophenylnitrosamins bezw. des p-Dichlorphenylnitrosamins unter Anwendung der Diazoverbindung des p-Nitroanilins bezw. des p-Dichloranilins.
3. Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 1. und 2. des Patentes Nr. 78874 geschützten Verfahrens behufs Darstellung von Salzen des p-Dichlorphenylnitrosamins unter Anwendung der Diazoverbindung des p-Dichloranilins.

Nr. 81152. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-mono- bezw. -disulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 54116 vom 25. October 1889.

Vom 31. März 1893.

Nach dem in der Patentschrift Nr. 54116 und deren Zusätzen Nr. 58618 und 64017 beschriebenen Verfahren entstehen werthvolle fuchsinrothe Azofarbstoffe, wenn die zwei $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren S, nämlich $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure mit diazotirten Aminen, Amidosulfosäuren etc. combinirt werden. Es wurde nun weiter gefunden, dass die Diazoproducte von aromatischen Amidoketonen, ferner die Diazoverbindungen der Ester, Amide und Anilide von aromatischen Amidocarbonsäuren gleichfalls mit den genannten Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins unter Bildung werthvoller Farbstoffe zu reagiren vermögen.

Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle in schwefelsaurem Bade ausgefärbt fuchsinrothe Nuancen, welche sich zum Theil durch absolute Alkaliechtheit auszeichnen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe erfolgt in der allgemein üblichen Weise, d. h. man lässt die Diazoderivate von aromatischen Amidoketonen, von Estern, Amiden oder Aniliden der Amidocarbonsäuren u. s. w. auf die genannten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren (zweckmässig in schwach essigsaurer Lösung) einwirken.

Beispiel I.

Farbstoff aus Amidobenzophenon und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure.

19,7 kg Amidobenzophenon werden in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Das so erhaltene Gemisch trägt man direct in eine mit ca. 30 kg essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron ein. Die Bildung des Farbstoffes, welche augenblicklich beginnt, ist innerhalb kurzer Zeit beendigt. Man isolirt nach dem Alkalischmachen den Farbstoff durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade fuchsinroth.

Ein analoger Farbstoff resultirt, wenn man an Stelle der in vorstehendem Beispiele benutzten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verwendet.

Beispiel II.

Farbstoff aus p-Amidobenzoësäureäthylester und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Die aus 16,5 kg p-Amidobenzoësäureäthylester in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Nitrit erhaltene Diazoverbindung wird in eine wässerige, mit ca. 40 kg Natriumacetat versetzte Auflösung von 36,4 kg des Natronsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure eingetragen. Wenn die Bildung des Farbstoffes beendigt ist, wird alkalisch gemacht und der Farbstoff in üblicher Weise isolirt.

Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade ein Fuchsinroth.

Verwendet man in Beispiel II. an Stelle des p-Amidobenzoësäureäthyläthers entsprechende Mengen von p-Amidobenzoësäuremethyläther oder p-Amidobenzoësäurebenzyläther, so resultiren Farbstoffe, welche dem letztgenannten ähnlich sind. Das Verfahren erleidet auch keine Aenderung, wenn statt der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure eine äquivalente Gewichtsmenge der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure benutzt und dieselbe mit den Diazoproducten der genannten p-Amidobenzoësäureester combinirt wird.

Beipiel III.

Farbstoff aus p-Amidobenzamid und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure.

In eine wässerige Auflösung von 26,2 kg des Natronsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure und ca. 30 kg essigsaurem

Natron wird die aus 13,6 kg p-Amidobenzamid in salzsaurer Lösung hergestellte Diazoverbindung eingetragen. Sobald die Kuppelung beendigt ist, wird alkalisch gemacht und der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt.

Auf Wolle in saurem Bade erzeugt derselbe fuchsinrothe Nuancen.

Nach dem durch Beispiel III. erläuterten Verfahren erhält man einen analogen Farbstoff, wenn man an Stelle von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure die entsprechenden Gewichtsmengen von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verwendet.

Beispiel IV.

Farbstoff aus p-Amidobenzanilid und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure.

21,2 kg p-Amidobenzanilid werden in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazoverbindung wird in eine wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α_2-monosulfosaurem Natron und ca. 30 kg essigsaurem Natron eingetragen. Wenn die Kuppelung beendigt ist, wird alkalisch gemacht und der Farbstoff in bekannter Weise isolirt.

Derselbe liefert auf Wolle, in saurem Bade ausgefärbt, fuchsinrothe Nuancen.

Ersetzt man in dem Beispiel IV. die dort benutzte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure durch die entsprechende Gewichtsmenge der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure, so erhält man in gleicher Weise einen Farbstoff, welcher dem letztgenannten ähnlich ist.

Die Nuancen, welche mittelst der obigen Farbstoffe auf Wolle in saurem Bade erhalten werden, sind im Allgemeinen fuchsinroth und zum Theil durch absolute Alkaliechtheit ausgezeichnet. Die Eigenschaften der so erhältlichen Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus diazotirter		Löslichkeit in Wasser	Farbe der wässerigen Lösung	Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure	Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak	Färbt auf Wolle in saurem Bade
p-Amidobenzophenon	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure	ziemlich schwer löslich	blauroth	gelber (die Farbstoffsäure fällt aus)	blauroth	fuchsinroth bezw. blauroth
p-Amidobenzoësäuremethylester		desgl.	roth	gelber (die Farbstoffsäure bleibt gelöst)	blauroth	desgl.
p-Amidobenzoësäureäthylester .		desgl.	roth	desgl.	blauroth	desgl.
p-Amidobenzoësäurebenzylester		sehr schwer löslich	roth	gelber (die Farbstoffsäure fällt aus)	blauroth	desgl.

Farbstoff aus diazotirter		Löslichkeit in Wasser	Farbe der wässerigen Lösung	Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure	Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak	Färbt a Wolle i sauren Bade
p-Amidobenzamid	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure	ziemlich schwer löslich	roth	gelbroth (die Farbstoffsäure fällt aus)	blauroth	fuchsin roth bez blaurot
p-Amidobenzanilid	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure	desgl.	blauroth	nicht verändert, bleibt blauroth (die Farbstoffsäure fällt aus)	violett	desgl.
p-Amidobenzophenon	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	leicht löslich	roth, beim Erwärmen blauer werdend	kaum verändert (die Farbstoffsäure bleibt gelöst)	kaum verändert	desgl.
p-Amidobenzoësäuremethylester	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	desgl.	desgl.	bedeutend blauer (die Farbstoffsäure bleibt gelöst)	gelber und verliert an Intensität der Färbung	desgl.
p-Amidobenzoësäureäthylester .	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
p-Amidobenzoësäurebenzylester	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
p-Amidobenzamid	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	desgl.	roth, beim Erwärmen violett werdend	desgl.	desgl.	desgl.
p-Amidobenzanilid	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	desgl.	roth, beim Erwärmen blauer werdend	desgl.	desgl.	desgl.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 54116 und der Zusätze desselben zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen hier die Diazoproducte von p-Amidobenzophenon, p-Amidobenzoësäuremethylester, p-Amidobenzoësäureäthylester, p-Amidobenzoësäurebenzylester, p-Amidobenzamid bezw. p-Amidobenzanilid mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure kuppelt.

Nr. 81202. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und deren Salzen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 28. November 1893.

Das Verfahren des Hauptpatentes ist auch auf andere als die im Anspruch 2. daselbst genannten primären aromatischen Amidoverbindungen anwendbar.

I. Es können nämlich auch die Sulfo- oder Carboxylderivate derjenigen primären Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder beide Arten von Gruppen gleichzeitig enthalten, sowie die Tetrazoverbindungen von in analoger Weise substituirten Diaminen auf die im Hauptpatente, Anspruch 2., beschriebene Weise in entsprechende Nitrosaminsalze übergeführt werden (vergl. Beispiel I.).

II. Ferner wurde gefunden, dass nicht bloss die im Anspruch 2. des Hauptpatentes genannten und oben unter I. erwähnten primären Basen bezw. Derivate derselben, sondern auch andere aromatische Amidoverbindungen durch Behandlung mit Alkalien in Nitrosamine bezw. deren Salze übergeführt werden können. Der Unterschied in der Behandlung solcher Amidoverbindungen von den im Anspruch 2. des Hauptpatentes genannten Basen und deren Derivaten besteht im Wesentlichen darin, dass letztere schon in der Kälte in Nitrosamine übergehen, während bei ersteren erhöhte Temperatur zu Hülfe genommen werden muss. Auch ist der Verlauf der Reaction insofern verschieden, als bei Ueberführung der im Anspruch 2. des Hauptpatentes und unter I. genannten Substanzen ein Zwischenproduct nicht nachweisbar ist, während die unter II. erwähnten Amidoverbindungen mit den Alkalien zunächst Diazobenzolsalze bilden.

Die Höhe der Temperatur, bei welcher die Ueberführung der Diazoverbindungen in die Nitrosamine vor sich geht, hängt von der Art der in der Amidoverbindung vorhandenen substituirenden Gruppen ab; so ist für die Umwandlung der Diazoverbindungen der nur durch Methyl- oder Methoxylgruppen substituirten primären Basen ebenso wie für diese selbst eine Temperatur von 100 bis 120° erforderlich, während bei Substitution durch ein Halogen oder eine Carboxyl- oder Sulfogruppe die Reactionsfähigkeit derart gesteigert ist, dass bereits beim Erhitzen im Wasserbade eine schnelle Ueberführung der Diazoverbindung in Nitrosamin eintritt.

Für die aus primären Diaminen entstehenden Tetrazoverbindungen gelten die oben für die Diazoverbindungen angeführten Regeln.

Allen diesen Nitrosaminsalzen ist gemeinsam, dass sie, mit Mineralsäuren übersättigt, in Diazoverbindungen übergehen, wobei in einzelnen Fällen freies Nitrosamin als Zwischenproduct auftritt, ferner, dass sie, zu einer alkalischen Lösung von β-Naphtolnatrium gebracht, keinen Farbstoff bilden, dass sie jedoch beim Uebersättigen einer solchen Mischung mit Essigsäure in eine Diazoverbindung übergehen, welche sich durch Bildung des entsprechenden Azofarbstoffes zu erkennen giebt.

Beispiel I.

10 Gewichtsthle. einer 25 proc. Paste der Diazonitrobenzolsulfosäure aus o-Nitranilin-p-sulfosäure ($NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4$) werden unter Rühren in eine Lösung von 20 Gewichtsthln. Kalihydrat in

20 Gewichtsthln. Wasser eingetragen. Die sofort erhaltene gelbrothe Ausscheidung stellt das Kalisalz der o-Nitrophenylnitrosaminsulfosäure dar, es giebt mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff.

Bei Anwendung einer 18 proc. Aetznatronlösung an Stelle der in obigem Beispiel angegebenen Aetzkalilösung erhält man das entsprechende, in goldglänzenden Blättchen krystallisirende Natronsalz.

Ersetzt man in obigem Beispiel die Diazoverbindung der o-Nitroanilinsulfosäure durch eine möglichst concentrirte Lösung einer entsprechenden Menge der Diazoverbindung der m-Nitranilin-p-carbonsäure ($\overset{1}{NH_2}:\overset{3}{NO_2}:\overset{4}{COOH}$), so erhält man die auch in hochprocentigen Aetzlaugen äusserst leicht löslichen Alkalisalze der m-Nitrophenylnitrosamin-p-carbonsäure, deren Abscheidung in Folge der Leichtlöslichkeit schwer gelingt.

Bei Anwendung der Tetrazoverbindung des m-Dinitrobenzidins ($NH_2:NO_2 = 1:2$) erhält man die gleichfalls sehr leicht löslichen Alkalisalze des m-Dinitrodiphenyldinitrosamins.

Bei allen diesen Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen vollzieht sich die Umwandlung in die Nitrosamine im Moment des Eintragens in die kalten Lösungen der Aetzalkalien, ein Erwärmen ist zur Vollendung der Reaction nicht nöthig.

Beispiel II.

10 Gewichtsthle. einer 25 proc. Lösung von Diazobenzolchlorid oder der entsprechenden Menge eines anderen Salzes des Diazobenzols werden in eine Lösung von 200 Gewichtsthln. Kalihydrat in 100 Gewichtstheilen Wasser eingerührt; die hierbei entstehende blassgelbe Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe, mit einer wässerigen Lösung von β-Naphtolnatrium gemischt, keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Die Umlagerung des hierbei zuerst gebildeten Griess'schen Diazobenzolkaliums in Phenylnitrosaminkalium geht unter den angegebenen Bedingungen ausserordentlich langsam vor sich; für die Praxis empfiehlt es sich, die Temperatur auf 120° zu steigern, wobei dann die Reaction in einigen Minuten beendet ist; steigert man die Temperatur der Kalischmelze auf 140 bis 150°, so tritt dieser Punkt bereits nach einigen Secunden ein.

Nach dem Abkühlen der Schmelze wird das in Krystallform ausgeschiedene Phenylnitrosaminkalium von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt; dasselbe stellt verfilzte, weisslich gelbe Nadeln dar, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und durch Lösen in Wasser und nachfolgenden Zusatz von Kalilauge umkrystallisirt werden können. Beim Neutralisiren einer Lösung des Phenylnitrosaminkaliums mit Essigsäure scheidet sich ein gelbliches Oel aus, welches sich schnell zersetzt, während beim Uebersättigen mit Salzsäure Diazobenzolchlorid in Lösung erhalten wird.

Ersetzt man in obigem Beispiel die Salze der Diazoverbindung des Anilins durch diejenigen des o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins, α-Naphtylamins oder durch die Tetrazoverbindung des Benzidins, so werden die Kalisalze der entsprechenden Nitrosamine, sämmtlich krystallinisch, erhalten; andererseits erhält man bei Anwendung von concentrirter Natronlauge an Stelle der Kalilauge die entsprechenden Natronsalze. Die Umwandlung erfolgt in allen Fällen am besten bei Temperaturen von 110 bis 120°, bedeutend langsamer bei 100°. Das Ende der Reaction wird durch die im obigen Beispiel angeführte Naphtolprobe erkannt. Die Mengen der Alkalilösungen können in den meisten Fällen bedeutend verringert werden, ohne dass die Reaction im Wesentlichen einen anderen Verlauf nimmt, falls das Erhitzen auf die für die Umlagerung günstigste Temperatur möglichst beschleunigt wird. So genügt für das α-Diazonaphtalinchlorid und das Tetrazodiphenylchlorid die Anwendung von 8 Gewichtsthln. concentrirter Kalilauge oder Natronlauge auf 1 Gewichtsthl. einer 25 proc. Lösung der Diazosalze und für die Diazoverbindungen des Anilins, der Toluidine und des p-Anisidins sind für den gleichen Zweck bereits 4 Gewichtsthle. Lauge auf 1 Gewichtstheil der 25 proc. Diazochloridlösung ausreichend.

Beispiel III.

10 Gewichtsthle. einer 25 proc. Lösung von p-Bromdiazobenzolchlorid werden in eine Lösung von 70 Gewichtsthln. einer 50 proc. Kalilauge eingetragen. Es bildet sich eine gelbe, amorphe Ausscheidung, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst mit gelber Farbe in Lösung geht und bei etwa 85° Krystalle des Griess'schen Bromdiazobenzolkaliums auszuscheiden beginnt. Zur Ueberführung desselben in das Nitrosamin setzt man das Erhitzen auf dem Wasserbade fort, bis durch die Naphtolprobe Diazoverbindung nicht mehr nachweisbar ist. Beim Erkalten scheidet das Nitrosaminkalium in krystallisirtem Zustande sich aus. Erhöhung der Temperatur beschleunigt auch hier die Reaction wesentlich.

Ersetzt man in diesem Beispiel das p-Bromdiazobenzolchlorid durch die entsprechende Menge der Diazoverbindung der p-Amidobenzoësäure und verfährt im Uebrigen wie angegeben, so erhält man das Kalisalz der Phenylnitrosamin-p-carbonsäure.

Bei Anwendung von concentrirter Natronlauge an Stelle der Kalilauge erhält man die entsprechenden Natronsalze.

Beispiel IV.

10 Gewichtsthle. einer 25 proc. Paste von Diazosulfanilsäure werden in 15 Gewichtsthle. einer 20 proc. Natronlauge eingetragen. Die so erhaltene Lösung des Natronsalzes der Diazosulfanilsäure wird hierauf schnell auf etwa 85° erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, bis durch die Naphtolprobe das Vorhandensein von Diazo-

verbindung nicht mehr nachweisbar ist. Während des Erhitzens findet bereits Ausscheidung statt, welche beim Erkalten noch zunimmt.

Das nach dem Absaugen und Auswaschen mit Holzgeist auf dem Filter bleibende Nitrosaminsalz stellt schwach gelblich gefärbte, seidenglänzende Nädelchen dar.

Ersetzt man in obigem Beispiel die Diazosulfanilsäure durch die entsprechende Menge von Diazonaphthionsäure, welche am besten in Form einer 10proc. Paste verwendet wird, und verfährt im Uebrigen wie beschrieben, so erhält man das Natronsalz der p-Sulfosäure des α-Naphtylnitrosamins. Für den glatteren Verlauf der Reaction ist es in diesem Falle vortheilhafter, die Diazoverbindung in die bereits auf 70 bis 80° erwärmte Lauge einzutragen; nach beendeter Umsetzung wird das Nitrosaminsalz mittelst Kochsalz abgeschieden.

Beispiel V.

10 Gewichtsthle. einer 5proc. Lösung der Diazoverbindung des Amidoazobenzols trägt man in 20 Gewichtsthle. einer 10proc., auf 50° erwärmten Natronlauge ein und hält auf dieser Temperatur, bis eine Probe der gelbbraunen Lösung mit alkalischer β-Naphtollösung keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrosaminnatron in grossen goldgelben Blättern aus.

Nach dem Absaugen der Mutterlauge lösen sich dieselben in Wasser mit gelber Farbe; versetzt man diese Lösung mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium, so beginnt im Gegensatz zu solchen Nitrosaminsalzen, welche keine basischen Gruppen enthalten, sofort Farbstoffbildung; fügt man jedoch der Nitrosaminsalzlösung vor Zusatz des β-Naphtolnatriums einen Ueberschuss von Natronlauge hinzu, so tritt auch hier keine Farbstoffbildung ein.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen, darin bestehend, dass man statt Lösungen von Diazoverbindungen solcher aromatischen Basen, welche eine oder mehrere Halogene oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, hier die Sulfoxyl- oder Carboxylderivate solcher Basen oder die Tetrazoverbindungen von in analoger Weise substituirten Diaminen nach dem in Anspruch 1. und 2. des Hauptpatentes geschützten Verfahren behandelt.

2. Die specielle Ausführungsform des in vorstehendem Anspruch 1. geschützten Verfahrens behufs Darstellung der Salze der o-Nitrophenylnitrosamin-p-sulfosäure, der m-Nitrophenylnitrosamin-p-carbonsäure und des m-Dinitrodiphenyldinitrosamins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der o-Nitranilin-p-sulfosäure oder der m-Nitranilin-p-carbonsäure oder die

Tetrazoverbindung des m-Dinitrobenzidins nach dem in Anspruch 1. und 2. des Hauptpatentes geschützten Verfahren behandelt.

3. Verfahren zur Darstellung von Salzen der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen, darin bestehend, dass man statt Lösungen von Diazo- oder Tetrazoverbindungen solcher aromatischen Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder verschiedene solcher Gruppen gleichzeitig enthalten, bezw. der Sulfoxyl- oder Carboxylderivate solcher Basen hier die Diazo- oder Tetrazoverbindungen anderer primärer aromatischer Amidoverbindungen oder ihrer Derivate mit Lösungen von Aetzalkalien erhitzt, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, keinen Farbstoff mehr bildet.

4. Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 3. geschützten Verfahrens behufs Darstellung der Salze des Phenylnitrosamins, o-Tolylnitrosamins, p-Tolylnitrosamins, p-Methoxyphenylnitrosamins, α-Naphtylnitrosamins, p-Bromphenylnitrosamins, der p-Carbonsäure und der p-Sulfosäure des Phenylnitrosamins, der p-Sulfosäure des Naphtylnitrosamins, des Benzolazophenylnitrosamins und des Diphenyldinitrosamins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen des Anilins, o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins, α-Naphtylamins, p-Bromanilins, der p-Amidobenzoësäure, der Sulfanilsäure, der Naphthionsäure und des Amidoazobenzols oder die Tetrazoverbindung des Benzidins mit Lösungen von Aetzalkalien erhitzt, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, keinen Farbstoff mehr bildet.

Nr. 81203. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 16. Februar 1894.

In dem in Anspruch 1., 2. und 3. des Hauptpatentes und in Anspruch 1. des Zusatzpatentes Nr. 81134 beschriebenen Verfahren lassen sich auch die Diazoverbindungen der nachgenannten, durch eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder beide Gruppen zugleich substituirten Basen verwenden. Man erhält alsdann die entsprechenden substituirten Nitrosamine, welche sowohl für die Darstellung von Farbstoffen vermittelst der daraus leicht herstellbaren Diazoverbindungen, als zur Entwickelung von Farbstoffen auf der Faser, sowie auch zur Darstellung von secundären Basen dienen sollen.

Als Basen, deren Diazoverbindungen leicht in Nitrosamine übergehen, werden angeführt:

Das o- und m-Nitranilin, die Mononitro-o- und -p-toluidine, die Nitronaphtylamine $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\alpha_4$, die Nitroamidophenoläther $OR:NO:NH_2 = 1:3:4$, das Dinitranilin $NH_2:(NO_2)_2 = 1:2:4$, die Pikraminsäure, die Dichloraniline, die Trichloraniline $NH_2:Cl_3 = 1:2:4:5$ und $1:2:4:6$, das Dichlor-α-naphtylamin $NH_2:Cl_2 = \alpha_1\beta_1\alpha_2$, das Dichlor-$\beta$-naphtylamin $NH_2:Cl_2 = \beta_1\alpha_1\alpha_4$, die Dibromaniline $NH_2:Br_2 = 1:2:4$ und $1:2:5$, das s-Tribromanilin, die Dibromamidophenoläther $OR:NH_2:Br_2 = 1:4:2:6$, das Dibrom-α-naphtylamin $NH_2:Br_2 = \alpha_1\beta_1\alpha_2$, das Chlornitranilin $NH_2:NO_2:Cl = 1:2:4$ und das Bromnitranilin $NH_2:NO_2:Br = 1:2:4$.

Die Ueberführung der Diazoverbindungen aller dieser Basen in Nitrosamine vollzieht sich bei Anwendung von Natronlauge schon bei Temperaturen von 10 bis 15°, bei Anwendung von Soda ist eine Erhöhung der Temperatur auf 40 bis 50° zur Beschleunigung der Reaction vortheilhaft. Die Umwandlung verläuft stets glatter bei Anwendung von Aetzalkalien als bei Anwendung der Carbonate.

Die Beendigung der Reaction wird in allen Fällen daran erkannt, dass eine Probe der alkalischen Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol gemischt, keinen Farbstoff mehr bildet.

Die Abscheidung der Nitrosaminsalze erfolgt in einzelnen Fällen ohne Weiteres beim Stehen der alkalischen Reactionsmasse; dieselbe kann durch Zusatz von Kochsalz oder festem Aetzalkali beschleunigt werden; besonders schwer abscheidbar in Folge grosser Leichtlöslichkeit sind die in Ortho- und Metastellung nitrirten Basen, so dass es sich für bestimmte Zwecke, z. B. für die Darstellung von secundären Basen, durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Nitrosaminsalze empfiehlt, dieselben direct in Lösung weiter zu verarbeiten.

Patentanspruch: Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 1. und 2. des Patentes Nr. 78874 und Anspruch 1. des Zusatzpatentes Nr. 81134 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Salzen der Nitrosamine des o- und m-Nitranilins, der Mononitro-o- und -p-toluidine, der Nitronaphtylamine $\alpha_1\alpha_2$ und $\alpha_1\alpha_4$, des Nitroamidophenoläthers $OR:NO_2:NH_2 = 1:3:4$, des Dinitranilins $NH_2:(NO_2)_2 = 1:2:4$, der Pikraminsäure, der Dichloraniline, der Trichloraniline $NH_2:Cl_3 = 1:2:4:5$ und $1:2:4:6$, des Dichlor-α-naphtylamins $NH_2:Cl_2 = \alpha_1\beta_1\alpha_2$, des Dichlor-$\beta$-naphtylamins $NH_2:Cl_2 = \beta_1\alpha_1\alpha_4$, der Dibromaniline $NH_2:Br_2 = 1:2:4$ und $1:2:5$, des s-Tribromanilins, der Dibromamidophenoläther $OR:NH_2:Br_2 = 1:4:2:6$, des Dibrom-α-naphtylamins $NH_2Br_2 = \alpha_1\beta_1\alpha_2$, des Chlornitroanilins $NH_2:NO_2:Cl = 1:2:4$ und des Bromnitranilins $NH_2:NO_2:Br = 1:2:4$, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der genannten Basen in kalte oder heisse Lösungen von Aetzalkalien oder gelöste oder suspen-

dirte alkalische Erden oder kohlensaure Alkalien einträgt und damit verrührt, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, auch bei längerem Stehen keinen Farbstoff bildet.

Nr. 81204. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 6. März 1894.

Wie in den Patentschriften Nr. 78874, 81202 und 81203 beschrieben ist, gehen die Diazoverbindungen einer grossen Reihe von Basen durch die Einwirkung von Alkalien in die Alkalisalze der entsprechenden Nitrosamine über, wobei als Ausgangsmaterial sowohl Säure- und Alkalisalze der Diazoverbindungen als auch deren Bromadditionsproducte, die sogenannten Tribromide, dienen können. Es hat sich gezeigt, dass für den gleichen Zweck auch die Nitrosoverbindungen der Säureanilide ein- und zweibasischer Säuren (O. Fischer, Ber. **9**, 463, **10**, 959; H. v. Pechmann, Ber. **25**, 3505) verwendet werden können, indem dieselben bei geeigneter Behandlung das Säureradical abspalten und in Diazoverbindungen bezw. Nitrosamine übergehen.

Beispiel: 1 Gewichtsthl. des Nitrosoacetanilids wird mit Wasser befeuchtet, in 60 Gewichtsthle. Kalilauge von 70 Proc. eingerührt und auf 40 bis 50° C. erwärmt, bis eine Abnahme der in der Flüssigkeit suspendirten Substanz nicht mehr zu erkennen ist.

Die so erhaltene Lösung zeigt alle Eigenschaften einer alkalischen Lösung des Diazobenzolkaliums und giebt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von β-Naphtolnatrium Farbstoff. Man steigert hierauf die Temperatur auf 120° C. und erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr giebt.

In diesem Beispiel kann mit gleichem Erfolg die Nitrosoverbindung des Acetanilids durch diejenige des Formanilids, des Oxanilids, des Benzanilids oder des Carbanilids, welche bei der Einwirkung salpetriger Säure auf eine Lösung bezw. Suspension von Carbanilid in Eisessig erhalten wird, ersetzt werden.

Verwendet man die Nitrosoverbindung der Säurederivate des o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins und des α-Naphtylamins, so erhält man die Nitrosamine der entsprechenden Basen.

In einigen Fällen, z. B. bei Nitrosoacetanilid, kann man auch so verfahren, dass man den angefeuchteten Nitrosokörper in die auf 120 bis 130° erhitzte Kalilauge einträgt, wobei, ohne dass Diazobenzolkalium

als Zwischenproduct nachweisbar ist, das Phenylnitrosaminkalium direct entsteht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen, darin bestehend, dass man anstatt nach Maassgabe des Anspruchs 1. des Patentes Nr. 78874 die Diazo- und Tetrazoverbindungen primärer aromatischer Amidoverbindungen hier die Nitrosoverbindungen der Säurederivate primärer aromatischer Amidoverbindungen mit Alkalien behandelt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium gemischt, keine Farbstoffbildung mehr zeigt.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Nitrosoverbindungen der Säurederivate des Anilins, o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins und des α-Naphtylamins mit Lösungen von Aetzalkalien behandelt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium gemischt, keine Farbstoffbildung mehr zeigt.

Nr. 81206. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 27. April 1894.

Das in der Patentschrift Nr. 81202 beschriebene Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen primärer Basen lässt sich, wie sich gezeigt hat, auch auf das o-Tolidin, Diamidostilben und das o-Dianisidin anwenden.

Beispiel für die Ueberführung der Tetrazoverbindungen in Dinitrosamine: 10 Gewichtsthle. einer 25 proc. Lösung von Dimethoxytetrazodiphenylchlorid (aus o-Dianisidin) werden in ein Gemisch von 20 Gewichtsthln. Wasser eingetragen. Man fügt hierauf 15 Gewichtsthle. Natronhydrat hinzu und erhitzt das Gemisch auf freiem Feuer unter Rühren, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr giebt. Dieser Punkt pflegt einzutreten, sobald die Temperatur der Schmelze auf 140 bis 150° C. gestiegen ist.

Die Aufarbeitung wird in der Weise vorgenommen, dass man die auf unter 100° C. abgekühlte Schmelze, aus welcher das Nitrosamin ausgeschieden ist, in der erforderlichen Menge heissen Wassers löst und die Lösung erkalten lässt, wobei das Natronsalz des Dimethoxydiphenyldinitrosamins auskrystallisirt.

Patentanspruch: Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 1. des Patentes Nr. 78874 und in Anspruch 3. des Patentes Nr. 81202 geschützten Verfahrens behufs Darstellung der Salze des o-Ditolyldinitrosamins, des Stilbendinitrosamins und des o-Dimethoxydiphenyldinitrosamins, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen des o-Tolidins, des Diamidostilbens und des o-Dianisidins mit Lösungen von Aetzalkalien erhitzt, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, keinen Farbstoff mehr bildet.

Nr. 81241. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 71199 vom 24. April 1891.

Vom 18. Juli 1891.

In der Patentschrift Nr. 71199, betreffend Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure, sind drei Farbstoffe beschrieben, welche man durch Einwirkung von je 2 Mol. der Diazoverbindung eines aromatischen Amins auf 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 62289 erhält.

Es wurde nun gefunden, dass ausser den in dieser Patentschrift genannten aromatischen Aminen noch eine gewisse Anzahl anderer Basen nach Ueberführung in die entsprechenden Diazoverbindungen durch Combination mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure gleichfalls schwarze Disazofarbstoffe von bedeutender Farbintensität bildet.

Die Gewinnung dieser Farbstoffe geschieht entweder in gleicher Weise, wie dies in der oben genannten Patentschrift angegeben ist, d. h. in alkalischer Lösung, oder, wie sich neuerdings gezeigt hat, besser in der Weise, dass man zunächst durch Einwirkung von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure in saurer Lösung einen Monoazofarbstoff als Zwischenproduct entstehen lässt und diesen durch Einwirkung eines zweiten Molecüls derselben Diazoverbindung in alkalischer Lösung in einen Disazofarbstoff überführt.

Die Einführung der ersten Diazoverbindung in saurer Lösung ist darum bedeutend vortheilhafter, weil die Combination unter diesen Bedingungen sich sehr viel glatter vollzieht als in alkalischer Lösung, und der hierbei entstehende Monoazofarbstoff mit einem zweiten Molecül Diazoverbindung sich wiederum viel leichter combinirt als der in alkalischer Lösung sich bildende Monoazofarbstoff, welcher mit dem in saurer Lösung dargestellten isomer ist.

Ferner hat sich gezeigt:

1. dass man gemischte Disazofarbstoffe erhält, wenn man zuerst den einen Componenten *a* in saurer Lösung, dann einen anderen Componenten *b* in alkalischer Lösung in die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure einführt,

2. dass andererseits isomere Farbstoffe — isomer gegenüber den unter 1. genannten Verbindungen — sich bilden, wenn man zuerst den Componenten *b* in saurer, hierauf den Componenten *a* in alkalischer Lösung mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure vereinigt.

Die neuen Disazofarbstoffe schwanken in ihren Nuancen von bläulichem bis zu grünlichem und bräunlichem Schwarz. Bezüglich ihrer sonstigen Eigenschaften wird bemerkt, dass sie in Form ihrer Natronsalze braune, mehr oder weniger bronzeglänzende Pulver bilden, und dass alle als charakteristische Eigenthümlichkeit eine schöne blaue Färbung in ätzalkalischer Lösung zeigen. In Bezug auf die Löslichkeit hat sich bei den gemischten Disazofarbstoffen bisher als Regel erwiesen, dass, wenn eine der angewendeten Diazoverbindungen eine Sulfogruppe enthält, von den damit dargestellten isomeren Farbstoffen derjenige der schwerer lösliche ist, welcher durch Einführung der Amidosulfosäure an erster Stelle in essigsaurer Lösung und des Amins an zweiter Stelle in alkalischer Lösung entsteht.

Die zur Combination zu verwendende Amidonaphtolsulfosäure führt man zu vorheriger Reinigung nach bekannter Methode in das Kalksalz über und fällt aus der filtrirten Lösung desselben die Sulfosäure durch Salzsäure aus; nach dem Filtriren und Waschen wird gepresst und getrocknet.

Beispiele zur Erläuterung des Verfahrens zur Darstellung der Disazofarbstoffe mit gleichartigen Componenten, sowie der unter 1. und 2. angeführten Fälle der Darstellung gemischter Disazofarbstoffe.

Beispiel I.

Disazofarbstoff aus 2 Mol. p-Anisidin und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure (Combination in alkalischer Lösung).

20 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure werden unter Zusatz von 62 kg calcinirter Soda in 500 Liter heissen Wassers gelöst; nach dem Abkühlen giebt man 500 kg Eis hinzu und lässt in die eiskalt gehaltene Lösung eine Lösung von p-Diazoanisolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt ist aus 20 kg p-Anisidin, 50 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 300 Liter Wasser, 300 kg Eis und 11 kg Natriumnitrit.

Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird bei 0 bis + 10° 24 Stunden lang gerührt; hierauf kocht man auf, fällt den gebildeten Disazofarbstoff durch Zusatz von wenig Kochsalz, filtrirt heiss von der rothgefärbten Mutterlauge ab, presst den Rückstand und trocknet.

Beispiel II.

Disazofarbstoff aus 2 Mol. p-Xylidin und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure (Combination zunächst in saurer, dann in alkalischer Lösung).

20 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure werden unter Zusatz von 22,5 kg krystallisirten Natriumacetats in 600 Liter kochenden Wassers gelöst, hierauf kühlt man unter beständigem Rühren ab, um eine möglichst feine Ausscheidung der sich bildenden Krystalle zu erzielen, giebt 600 kg Eis hinzu und lässt in das Gemisch eine Lösung von Diazo-p-xylolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt ist aus 10 kg p-Xylidin, 25 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 300 Liter Wasser, 300 kg Eis und 5,4 kg Natriumnitrit.

Nachdem die Bildung des Monoazofarbstoffs beendet, was nach etwa 10stündigem Rühren der auf 0 bis + 10° C. gehaltenen Flüssigkeit eingetreten ist, giebt man zu dem dünnen, braunen Farbbrei 50 kg calcinirter Soda hinzu, wodurch eine blaurothe Lösung des Monoazofarbstoffs entsteht, und lässt in diese erneut eine aus 10 kg p-Xylidin nach obiger Angabe dargestellte Lösung der Diazoverbindung einlaufen. Nach 10stündigem Rühren kocht man auf und filtrirt die rothe Mutterlauge von dem in salzhaltiger Flüssigkeit schwer löslichen Farbstoff ab, presst und trocknet.

Beispiel III.

Disazofarbstoff aus 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. Acet-p-phenylendiamin und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure.

20 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure werden unter Zusatz von 19 kg krystallisirten Natriumacetats in 600 Liter Wasser gelöst und gekühlt, wie unter Beispiel II. angegeben; nach Zusatz von 600 kg Eis lässt man eine aus 17,4 kg sulfanilsauren Natrons (1 Mol. Krystallwasser enthaltend), 35 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend) und 5,7 kg Natriumnitrit unter Zusatz der nöthigen Menge von Wasser und Eis in bekannter Weise dargestellte Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure einlaufen.

Nach 12stündigem Rühren ist die Bildung des Monoazofarbstoffs beendet. Zu der blaurothen Lösung giebt man alsdann, nach Zusatz von 75 kg calcinirter Soda, eine aus 13 kg Acet-p-phenylendiamin, 25 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 200 Liter Wasser, 200 kg Eis und 5,7 kg Natriumnitrit bereitete Lösung von salzsaurem p-Diazoacetanilid.

Es entsteht eine violettschwarze, zähschleimige Flüssigkeit, welche nach 12stündigem Rühren aufgekocht und mit Kochsalz bis zur vollständigen Fällung des Disazofarbstoffs versetzt wird; bei 80° C. filtrirt man die rothe Mutterlauge ab, presst den Rückstand und trocknet.

Die Combination von p-Diazobenzolsulfosäure mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure vollzieht sich auch in salzsaurer Flüssigkeit. Man löst die Amidonaphtolsulfosäure mit heissem Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge Soda, kühlt ab und säuert mit Salzsäure an; nach Zusatz der p-Diazobenzolsulfosäure wird 24 Stunden gerührt. Der in Form eines braunen krystallinischen Niederschlages abgeschiedene Farbstoff geht durch Zufügen der Soda mit rothvioletter Farbe in Lösung und wird in der angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Beispiel IV.

Disazofarbstoff aus 1 Mol. Acet-p-phenylendiamin, 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure.

20 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure werden unter Zusatz von 21,5 kg krystallisirten Natriumacetats in 600 Liter Wasser gelöst und gekühlt, wie unter Beispiel II. angegeben; nach Zusatz von 600 kg Eis lässt man eine aus 13 kg Acet-p-phenylendiamin nach der Angabe des Beispiels III. dargestellte Diazoverbindung einlaufen. Man rührt 12 Stunden und giebt dann zu dem braunen krystallisirten Farbbrei eine 25 proc. Lösung von 62 kg calcinirter Soda, wodurch der Farbstoff zum Theil mit rothvioletter Farbe in Lösung geht. Hierauf wird eine aus 17,4 kg sulfanilsauren Natrons nach der Angabe des Beispiels III. dargestellte Diazolösung hinzugefügt und weitere 12 Stunden gerührt. Nach dem Aufkochen wird ausgesalzen, die rothe Mutterlauge abfiltrirt und der auf dem Filter bleibende Farbstoff gepresst und getrocknet.

Der so dargestellte Farbstoff ist dem nach Beispiel III. erhaltenen isomer; er unterscheidet sich von diesem besonders durch sehr viel grössere Löslichkeit in salzhaltigem Wasser.

Durch Mineralsäuren wird der nach Beispiel III. gewonnene Farbstoff als grüner Niederschlag vollständig gefällt, der nach Beispiel IV. erhaltene dagegen als blauvioletter Niederschlag nur unvollkommen abgeschieden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzer, einfacher und gemischter primärer Disazofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 62289, darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure:

1. statt mit den im Hauptpatente genannten Diazoverbindungen hier mit je 2 Mol. der Diazoverbindung von p-Nitranilin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin, p-Anisidin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure ($COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) oder Amidoindazol (Ber. 23, 3636) in alkalischer Lösung vereinigt, oder
2. nach dem Verfahren des Patentes Nr. 65651

a) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin, p-Nitranilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin, p-Anisidin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:5$), Amidoindazol (Ber. 23, 3636) oder α-Naphtylamin vereinigt und dann die hierbei entstehenden Monoazofarbstoffe in alkalischer Lösung mit je einem zweiten Molecül derselben Diazoverbindung combinirt, oder

b) zuerst in essigsaurer Lösung mit je 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin, p-Toluidin, α-Naphtylamin oder Acet-p-phenylendiamin und dann die hierbei entstehenden Monoazofarbstoffe in alkalischer Lösung mit je 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin-p-sulfosäure zusammenlegt, oder

c) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin-p-sulfosäure und dann den hierbei entstehenden Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit je 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin, p-Toluidin, α-Naphtylamin oder Acet-p-phenylendiamin combinirt, oder

d) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin und dann den hierbei entstehenden Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung von α-Naphtylamin vereinigt, oder

e) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung von α-Naphtylamin und dann den hierbei entstehenden Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung von Anilin zusammenlegt.

Nr. 81376. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pyrogallol.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Zusatz zum Patente Nr. 81109 vom 17. Juni 1893.

Vom 12. Juni 1894.

Im Hauptpatente ist gezeigt, dass p-Diazophenole sich unerwarteter Weise mit Pyrogallol in alkalischer Lösung zu braunen, beizenfärbenden Azofarbstoffen verbinden.

Diese Eigenschaft der p-Diazophenole besitzen nun auch die p-Diazoamine, d. h. die Monoazoderivate der p-Diamine. Offenbar gilt diese Reaction allgemein für diejenigen Diazoverbindungen, welche noch eine OH- oder NH_2-Gruppe (bezw. alkylirte NH_2-Gruppe) in p-Stellung enthalten.

Mittelst p-Phenylendiamins und p-Toluylendiamins erhält man Farbstoffe, welche die chromirte Faser braunviolett färben, während die substituirten Diamine, wie Dimethyl-p-phenylendiamin oder Diäthyl-

p-phenylendiamin, Farbstoffe liefern, deren Chromlacke in hellen Nuancen grauviolett, in dunkeln dagegen schwarzviolett bis tiefschwarz gefärbt sind. Methyl- und Aethyl-p-toluylendiamin geben Farbstoffe von rötherer Nuance. Alle diese Farbstoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Mineralsäuren leicht lösliche, bräunlichgelb gefärbte Salze bilden, welche auch mit Tanninbeizen braun bis grau gefärbte Lacke erzeugen; Alkalien liefern schwer lösliche, dunkelbraun gefärbte Salze.

Auch Sulfosäuren der p-Diamine lassen sich verwenden; der Chromlack des Farbstoffes aus Aethylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure und Pyrogallol giebt dunkelviolette Töne.

Beispiele:

I. 22 kg p-Phenylendiamin und 14 kg Nitrit werden in 300 Liter Wasser gelöst und in ein Gemisch von 55 kg Salzsäure von 21° B. und 400 kg Eis unter gutem Rühren einfliessen gelassen. Unter diesen Umständen bildet sich zum grössten Theile die Monodiazoverbindung des p-Phenylendiamins.

Dazu wird eine Lösung von 26 kg Pyrogallol in 100 Liter Wasser und nachher von 50 kg Soda in 180 Liter Wasser gegeben; nach mehrstündigem Stehenlassen säuert man mit 100 kg Salzsäure an und filtrirt den Farbstoff ab, welcher am besten als Teig zur Verwendung gelangt.

II. 13,5 kg Dimethyl-p-phenylendiamin und 7 kg Natriumnitrit werden in 100 Liter Wasser gelöst und behufs Diazotirung in ein Gemisch von 25 kg Salzsäure von 21° B. und 200 kg Eis unter gutem Rühren einfliessen gelassen. Hierauf fügt man eine Lösung von 125 kg Pyrogallol in 30 Liter Wasser und nachher unter gutem Rühren eine Lösung von 25 kg Soda in 80 Liter Wasser hinzu. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird durch Zusatz von 50 kg Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Chlorhydrat des Farbstoffes abfiltrirt. Derselbe kann als Teig verwendet werden, oder er wird abgepresst und bei etwa 50 bis 60° getrocknet.

Die Darstellung der übrigen Farbstoffe geschieht in ganz analoger Weise.

Patentansprüche:

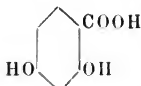
1. Neuerung in dem in dem Patente Nr. 81109 gekennzeichneten Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol, darin bestehend, dass dieses an Stelle der im Hauptpatente genannten p-Diazophenole hier mit den Monodiazoverbindungen der p-Diamine in alkalischer Lösung combinirt wird.
2. Die Anwendung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens auf folgende p-Diamine: p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, Diäthyl-p-phenylendiamin, Methyl-p-toluylendiamin, Aethyl-p-toluylendiamin, Aethylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure.

Nr. 81501. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mittelst β-Resorcylsäure.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

Vom 13. März 1894.

Die β-Resorcylsäure,



lässt sich mit 1 Mol. Diazoverbindungen der Benzolreihe, welche neben der Diazogruppe noch die Nitrogruppe enthalten, in saurer Lösung zu werthvollen gelben und orangen Azofarbstoffen vereinigen, während in alkalischer Lösung mit diesen Diazoverbindungen, wie mit Diazoverbindungen überhaupt, werthlose, meist unlösliche Producte von unreiner Nuance entstehen.

Die neuen Farbstoffe aus Resorcylsäure haben (da die Resorcylsäure eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe in Orthostellung besitzt) die Eigenschaft, metallische Beizen anzufärben, und geben z. B. auf chromirter Wolle oder Baumwolle Töne von grosser Wasch-, Walk- und Lichtechtheit; ausserdem zeichnen sie sich aber, wohl in Folge des Vorhandenseins einer zweiten Hydroxylgruppe, vor den Salicylsäurefarbstoffen des Patentes Nr. 44170 durch ihre grosse, doppelte bis vierfache, Farbstärke aus.

Am technisch werthvollsten erscheinen die mittelst m- und p-Nitranilin hergestellten Farbstoffe, indem sich dieselben durch hervorragende Reinheit und Lebhaftigkeit der Nuance auszeichnen.

Beispiel: 13,8 kg m- oder p-Nitranilin werden in 50 Liter Salzsäure von 21° B. und 100 Liter Wasser gelöst und danach mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter Eiskühlung versetzt, in die Diazolösung dann eine Lösung von 15,4 kg β-Resorcylsäure und 13,5 kg essigsaurem Natron in 100 Liter Wasser unter Rühren zulaufen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich allmälig in Form eines gelben Breies aus.

Der Farbstoff aus m-Nitranilin färbt chromirte Wolle und Baumwolle, sowie mit Alaun und Weinstein gebeizte Wolle in rein gelben Tönen; der Farbstoff aus p-Nitranilin färbt orangegelb.

Patentansprüche:

1. Darstellung von gelben und orangen Azofarbstoffen mittelst β-Resorcylsäure durch Einwirkung von nitrirten Diazoverbindungen der Benzolreihe auf diese Säure in saurer Lösung.
2. Darstellung von Farbstoffen nach Anspruch 1. aus m- oder p-Nitranilin und β-Resorcylsäure.

Nr. 81509. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 6. Mai 1894.

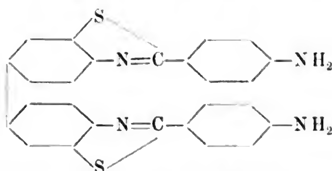
Durch die Patentschrift 51738 ist ein Verfahren bekannt geworden zur Darstellung alkylirter Derivate derjenigen Thiobasen, welche aus p-Toluidin oder m-Xylidin erhalten werden. Nach den Angaben jener Patentschrift liefern die niedrig geschwefelten Basen wasserlösliche, die höher geschwefelten wasserunlösliche Alkylirungsproducte. Eine Gesetzmässigkeit über das Verhalten der Thiobasen bei der Alkylirung, namentlich was die Eigenschaften der Endproducte betrifft, folgt jedoch weder aus der erwähnten Patentschrift, noch ist sie später nachgewiesen worden.

Das Dehydrothiotoluidin liefert ein Alkylirungsproduct, dessen Salze wasserlöslich sind und färben, das aus Dehydrothio-m-xylidin entstehende Alkylirungsproduct giebt dagegen keine zum Färben geeigneten wasserlöslichen Salze, und ebensowenig die Thiobase aus p-Xylidin, während andererseits die aus o-Xylidin (Schmelzpunkt 49°) dargestellte Thiobase zu einem wasserlöslichen, gut färbenden Alkylirungsproduct führt.

Wenn also alkylirte Thiokörper, welche sich von homologen und isomeren Aminen ableiten, solche Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften und damit auch der auf den letzteren beruhenden technischen Verwerthbarkeit zeigen, so muss die Frage als eine offene angesehen werden, wie sich seither unbekannte bezw. noch nicht alkylirte Thiobasen gegen Alkylirungsmittel verhalten, sowie ob und welche Verwerthbarkeit den etwa erzielten Alkylderivaten auf Grund ihrer Eigenschaften zukommt.

Es wurde nun eine Reihe solcher Thiobasen der Alkylirung unterworfen und dabei gefunden, dass einige derselben, und zwar gerade auch solche von complexer Constitution, beim Alkyliren zu Farbstoffen führen, welche leicht in Wasser löslich sind und, ohne dass eine Sulfurirung erforderlich wäre, direct als werthvolle Farbstoffe Verwendung finden können.

So wurden zunächst die seither nicht bekannten Thiobasen alkylirt, welche man darstellen kann durch Erhitzen von Benzidin mit p-Toluidin und Schwefel (vergl. Patentschrift Nr. 78162, Cl. 12); dabei wurde aus derjenigen Base, welche aus 1 Mol. Benzidin, 2 Mol. p-Toluidin und Schwefel entsteht, und welcher wahrscheinlich die Constitution



zukommt, ein werthvoller gelber Farbstoff erhalten.

Beispiel: 10 kg der vorstehend genannten Thiobase, 7 kg Salzsäure von 20° B. und 15 kg Methylalkohol werden im Autoclaven ca. 15 Stunden lang auf 170° erhitzt. Die braune, zum Theil krystallinische Reactionsmasse wird in angesäuertem heissem Wasser gelöst; aus der erforderlichenfalls vorher filtrirten Lösung fällt man den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz aus; zur Reinigung kann man das so erhaltene Rohproduct nochmals in schwach angesäuertem Wasser aufnehmen und mit Salz wieder ausfällen.

Auf Zusatz von Natronlauge zu den Lösungen des Farbstoffs fällt die Farbbase als brauner Niederschlag aus; die Base ist nahezu unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol oder Alkohol; die Lösung der Base in concentrirter reiner Schwefelsäure ist nahezu ungefärbt; beim Verdünnen mit Wasser nimmt sie eine gelbe Farbe an. Die alkoholische Lösung der Base fluorescirt blaugrün.

Der Farbstoff erzeugt auf tanningebeizter Baumwolle ein Gelb von der Nuance des Auramins, welches sich durch Licht- und Waschechtheit auszeichnet; mit ähnlicher Nuance lässt er sich direct auf Wolle fixiren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs, darin bestehend, dass man gemäss dem durch das Patent Nr. 51738 geschützten Verfahren die durch Erhitzen von 1 Mol. Benzidin mit 2 Mol. Paratoluidin und Schwefel entstehende Thiobase methylirt.

Nr. 81573. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 59161 vom 10. Februar 1891.

Vom 18. Februar 1892.

Im ersten Zusatze Nr. 73170 zum Patente Nr. 59161 ist gezeigt, dass man die Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes, welche durch Verschmelzen mit Aetzalkali aus der Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 entsteht, durch die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829 ersetzen kann, ohne das Resultat im Wesentlichen zu ändern.

In weiterer Verfolgung des Patentes Nr. 59161 und des oben

genannten Zusatzpatentes wurde nun gefunden, dass man mit demselben Erfolge, statt 2 Mol. derselben Diazoverbindung auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken zu lassen, den Monoazofarbstoff aus dieser Sulfosäure und einer Diazoverbindung, wie er unter Benutzung des Verfahrens der Patente Nr. 54116 und 73551 erhalten wird, mit 1 Mol. einer anderen Diazoverbindung vereinigen kann. Man gelangt auf diese Weise ebenfalls zu schönen schwarzen Farbstoffen, deren Haupteigenschaften mit denen der Farbstoffe des Hauptpatentes im Wesentlichen übereinstimmen. Sie entstehen glatt und in reichlicher Ausbeute und sind besonders ausgezeichnet durch eine ausserordentliche Farbkraft. Ihre Nuance geht, im sauren Bade gefärbt, vom Violett bis ins Tiefblauschwarze und wird durch Thonerdebeize blauer, durch Chrombeize tiefer und schwärzer.

Beispiel: 1 Mol. des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure und 1 Mol. Diazonaphthionsäure entsteht, wird mit etwa 4 Mol. Soda oder besser noch Aetzkali in wenig Wasser gelöst und dann unter gutem Rühren bei ca. 0° 1 Mol. α-Dioxynaphtalinchlorid hinzugefügt. Im Uebrigen verfährt man wie üblich.

Die Eigenschaften der neuen Farbstoffe sind in den Tabellen auf S. 1041 u. 1042 übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente verwendeten Dioxynaphtalindisulfosäure, welche aus der Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 durch Verschmelzen mit Aetzalkali entsteht, die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829 verwendet und diese Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen vereinigt, und zwar in der Weise, dass man auf den nach dem Verfahren der Patente Nr. 54116 und 73551 gebildeten Monoazofarbstoff aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und einer Diazoverbindung 1 Mol. einer anderen Diazoverbindung einwirken lässt.

Die beanspruchten Combinationen entstehen durch Einwirkung von:

1 Mol. diazot. Naphthionsäure + 1 Mol.
diazot. Anilin
" p-Nitranilin
" α-Naphtylamin
" β-Naphtylamin
" β-Naphtylaminsulfosäure
" β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G, Patent Nr. 3229
" β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229

} auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. Nr. 67828, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. Nr. 40571 mit Aetzkali

Charakteristik der Farbstoffe.

Farbstoff aus 1 Mol. diazot. Naphthionsäure	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter HCl zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	2 proc. Färbung im sauren Bade	Färbung unter Zusatz von chromsaurem Alkali
+ 1 Mol. diazot. Anilin . .	Schwarz mit Kupferglanz	Rothviolett	Violett	Rothviolett	Grün	Rothviolett	Blauschwarz	Kohlschwarz
+ 1 Mol. p-Nitranilin . . .	desgl.	Blau	Weinroth	Blau	desgl.	Weinroth	Tiefblauschwarz	Tiefschwarz
+ 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin	desgl.	Rothviolett	Rothviolett	Fuchsinroth	Marineblau	Violettroth	Blauschwarz	desgl.
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylamin	desgl.	Violett	Abscheidung von blauen Krystallen	Violett	desgl.	Violett	desgl.	Kohlschwarz
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylaminsulfosäure	desgl.	Violettroth	Bordeauxroth	Fuchsinroth	Grünblau	Violettroth	desgl.	Tiefschwarz
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylamindisulfosäure G . . .	Grünschwarz mit Kupferglanz	desgl.	Fuchsinroth	Carminroth	Marineblau	Blauroth	Violettschwarz	Kohlschwarz
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylaminsulfosäure R	Grauschwarz mit Kupferglanz	desgl.	Violettroth	Fuchsinroth	Reinblau	Violettroth	Blauschwarz	Tiefkohlschwarz
+ 1 Mol. diazot. Amidonaphtolsulfosäure G, Patent Nr. 53076	Grünschwarz mit Kupferglanz	desgl.	desgl.	Rothviolett	Marineblau	desgl.	Violettblau	desgl.
+ 1 Mol. diazot. Amidonaphtolsulfosäure R, Patent Nr. 53076	desgl.	Rothviolett	Roth	Carminroth	desgl.	Rothviolett	desgl.	Kohlschwarz
+ 1 Mol. diazot. Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 53023	Schwarz mit Kupferglanz	Violett	Violettroth	Violettblau	desgl.	Violettroth	desgl.	desgl.
+ 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 69722	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	Reinblau	Violett	desgl.	desgl.

Farbstoff aus 1 Mol. diazot. Amidonaphtolsulfosäure G	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter HCl zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	2 proc. Färbung im sauren Bade	Färbung unter Zusatz von chromsaurem Alkali
+ 1 Mol. diazot. Anilin . .	Grünschwarz mit Kupferglanz	Roth	Rothbraun	Carminroth	Marineblau	Violettroth	Violettblau	Tiefschwarz
+ 1 Mol. diazot. p-Nitranilin	Schwarz mit Kupferglanz	Braunroth	Braunroth	Blauviolett	Blau	Braunroth	röthliches Schwarz	Schwarz
+ 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin	desgl.	Violett	Roth	Violettroth	Reinblau	Violettroth	Blauschwarz	Tiefschwarz
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylamin	desgl.	Violettroth	Violettroth	desgl.	Marineblau	desgl.	desgl.	desgl.
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylaminsulfosäure	Schwarz mit Kupferglanz	Violett	Roth	Blauviolett	Grünblau	desgl.	desgl.	Kohlschwarz
+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylamindisulfosäure S . . .	Grünschwarz mit Kupferglanz	Violettroth	Braunroth	Violettroth	Marineblau	desgl.	desgl.	desgl.
+ 1 Mol diazot. β-Naphtylaminsulfosäure R	Schwarz mit Kupferglanz	desgl.	Roth	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
+ 1 Mol. diazot. Amidonaphtolsulfosäure, Patent Nr. 53076	Grünschwarz mit Kupferglanz	desgl.	Violettroth	Carminroth	desgl.	Fuchsinroth	Rothviolett	desgl.
+ 1 Mol. diazot. Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 53023	Grauschwarz mit Kupferglanz	Violett	Violett	Violettblau	Reinblau	Violett	Blauschwarz	desgl.
+ 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 69722	desgl.	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettroth	desgl.	desgl.	Violett	Tiefschwarz

diazot. Amidonaphtolsulfosäure G, Patent Nr. 53076
„ Amidonaphtolsulfosäure R, Patent Nr. 53076
„ Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 53023
„ Amidonaphtoldisulfosäure H, Patent Nr. 69722

1 Mol. diazot. Amidonaphtolsulfosäure G + 1 Mol.
(Patent Nr. 53076)
diazot. Anilin
„ p-Nitranilin
„ α-Naphtylamin
„ β-Naphtylamin
„ β-Naphtylaminsulfosäure
„ β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G, Patent Nr. 3229
„ β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R, Patent Nr. 3229
„ Amidonaphtolsulfosäure R des Patentes Nr. 53076
„ Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 53023
„ Amidonaphtoldisulfosäure H, Patent Nr. 69722

} auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 mit Aetzalkali.

Nr. 81711. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Amidophenylbenzothiazole.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 5. Juni 1894.

Es wurde gefunden, dass die Amidophenylbenzothiazole, zu denen z. B. die geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und seiner Homologen gehören, bei der Behandlung mit nitrirenden Agentien eine Nitrogruppe aufzunehmen vermögen, und dass diese Nitrogruppe dabei in den zum Benzothiazolkern gehörigen Benzolrest eintritt.

Es ist hierbei vortheilhaft, die Amidogruppe durch Einführung saurer Gruppen, wie der Acetyl- oder Benzoylgruppe, oder nach dem Verfahren des Patentes Nr. 72173 durch Condensation mit Aldehyden vor dem oxydirenden Einfluss der Nitrirungsmittel zu schützen. Die Nitrirung selbst wird zweckmässig in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel für das Thiazolderivat, z. B. in concentrirter Schwefelsäure, Eisessig etc., vorgenommen.

Das Verfahren sei an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel I.

32,8 kg Benzylidendehydrothio-p-toluidin, das sich leicht aus Dehydrothio-p-toluidin und Benzaldehyd erhalten lässt, werden in dem zehnfachen Gewicht monohydratischer Schwefelsäure gelöst. Hierauf werden 8 kg trockenes Ammoniumnitrit eingerührt, man steigert die Temperatur auf 60 bis 80° und giesst nach vier Stunden auf Eis.

Durch Erwärmen mit Säuren und Abblasen mit Wasserdampf wird der Benzaldehyd von dem Nitrodehydrothio-p-toluidinsulfat getrennt, das abfiltrirt und getrocknet wird. Es stellt ein hell röthlichgelbes Pulver dar. Zersetzt man es in der Wärme mit verdünnter Natronlauge, so erhält man die freie Nitrobase als rothbraunen Niederschlag. Sie löst sich in heissem Xylol mit hellgelber Farbe, und aus dieser Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in feurig gelbrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 216 bis 217° aus.

Um zu constatiren, in welchem der beiden Benzolkerne die Nitrogruppe sich befindet, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die Nitrobase wurde diazotirt und die Diazoverbindung durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Hydrazin des Amidodehydrothiotoluidins verwandelt. Aus diesem Körper wurde durch Kochen mit Kupfersulfat die Hydrazingruppe eliminirt und so eine neue Amidobase erhalten. Aus dieser musste nun, je nachdem die Amidogruppe in dem einen oder anderen Kern sitzt, durch Aufspaltung des Thiazolringes mittelst Aetzkali eine Amidobenzoësäure oder Benzoësäure erhalten werden.

Der Versuch zeigte, dass Benzoësäure entsteht. Diese wurde (beim Verschmelzen der oben erwähnten Amidobase mit 4 Thln. Aetzkali bei ca. 280°) in genügender Menge erhalten und nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identificirt.

Die Nitrogruppe tritt also in den die Methylgruppe enthaltenden Benzolkern des Dehydrothiotoluidins.

An Stelle des Ammoniumnitrats können in obigem Beispiele auch andere Nitrate oder Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure verwendet werden.

Beispiel II.

31 kg Acetyl-dehydrothioxylidin (aus Dehydrothioxylidin durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu erhalten) werden im zehnfachen Gewicht Schwefelsäure von 66° B. gelöst, dann wird ein Gemisch von 11 kg Salpetersäure mit 30 kg Schwefelsäure (66° B.) bei 10 bis 20° allmälig unter Umrühren zugegeben. Man lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, giesst auf Eiswasser, filtrirt ab und verseift das entstandene Nitroacetylproduct durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien.

An Stelle der Acetylverbindung können selbstverständlich auch andere Säureverbindungen Verwendung finden, die sich leicht durch Einwirkung von Säureanhydriden oder -chloriden auf die Thiobase darstellen lassen. Nach beendigter Nitrirung muss dann durch Erwärmen des gebildeten Nitrosäurederivates mit verdünnten Alkalien oder Säuren die eingeführte saure Gruppe wieder abgespalten werden.

Das Nitrodehydrothioxylidin bildet ein braungelbes Pulver, das in heissem Xylol bedeutend schwerer löslich ist als das entsprechende Toluidinderivat.

Beispiel III.

37,1 kg Primulin, $C_{21}H_{16}S_2N_3$, werden in 300 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und zu der Lösung bei etwa 50° 8 kg getrocknetes Ammoniumnitrat unter Umrühren gegeben. Man lässt 12 Stunden stehen, giesst das Gemisch auf Eiswasser und filtrirt das in braunen Flocken ausgefallene Nitroproduct ab; nach dem Behandeln mit Alkalien, Auswaschen mit Wasser und Trocknen erhält man so einen braunen, amorphen, in den bekannten Lösungsmitteln nur ganz spurenweise löslichen Körper.

Die so erhaltenen Nitroderivate der Amidophenylbenzothiazole lassen sich durch Einwirkung von salpetriger Säure bei Gegenwart von Salzsäure etc. in reactionsfähige Diazoverbindungen überführen; durch Reduction liefern sie Diamidoverbindungen. Sie sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Nitroverbindungen der Amidophenylbenzothiazole, darin bestehend, dass man

a) Amidophenylbenzothiazole mit nitrirenden Agentien behandelt,
b) die Säurederivate der Amidophenylbenzothiazole nitrirt und aus den erhaltenen Nitrosäurederivaten die saure Gruppe wieder abspaltet,
c) unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 72173 die Benzylidenverbindungen der Amidophenylbenzothiazole bezw. analoge Condensationsproducte mit Aldehyden nitrirt und die erhaltenen Benzylidennitroverbindungen in ihre Componenten zerlegt.

Nr. 81791. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser vermittelst der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 17. December 1893.

Die Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen sowie ihre Salze, wie sie nach dem in unseren Patenten Nr. 78874 und 81202, Cl. 12, beschriebenen Verfahren durch Behandlung von Diazoverbindungen oder Tetrazoverbindungen mit Alkalien erhalten werden, können, wie in unserem Patent Nr. 80263, Cl. 12, gezeigt ist, durch Behandlung mit Säuren in die entsprechenden Diazoverbindungen zurückverwandelt werden.

Geschieht diese Ueberführung in die Diazoverbindung bei gleichzeitiger Gegenwart von Verbindungen, welche mit Diazoverbindungen u. s. w. sich zu Azofarbstoffen combiniren lassen (Phenolen, Aminen, Amidophenolen, sowie Sulfosäuren und Carbonsäuren der-

selben) und im Nachfolgenden kurz als „Färbesalz" bezeichnet werden, so kann dieselbe mit der Bildung des Farbstoffs zu einer Operation vereinigt werden. Man ist so in den Stand gesetzt, in einer ganz neuen und eigenartigen Weise die Entwickelung von Azofarbstoffen auf der mit Nitrosaminsalz und einem Färbesalz imprägnirten Faser zu vollziehen und vollkommen waschechte Färbungen bezw. Drucke zu erzielen.

Während zur Darstellung der Diazoverbindungen aus Nitrosaminen, sobald erstere für sich in Lösungen dargestellt werden sollen, am vortheilhaftesten eine Mineralsäure verwendet wird, ist bei obigem Verfahren die Anwendung einer solchen nicht nöthig bezw. minder vortheilhaft; es genügt vielmehr die Einwirkung einer schwachen Säure oder solcher Salze und Oxyde, welche den Nitrosaminsalzen das Alkali zu entziehen vermögen, um auf dem mit den Färbesalzen und den Nitrosaminsalzen imprägnirten Stoffe die Farbbildung hervorzurufen. Es beruht dies darauf, dass die hierbei entstehenden freien Nitrosamine bei Gegenwart solcher Körper, welche Azofarbstoffe zu bilden vermögen, auch ohne Säureüberschuss sich sehr viel leichter in Diazoverbindungen umzuwandeln vermögen als die Nitrosamine für sich.

Als besonders geeignet zum Hervorrufen der Farbe haben sich erwiesen die kohlensäurehaltige atmosphärische Luft, Essigsäure, ferner Ammoniak- und Thonerdesalze, sowie das Thonerdehydrat. Die Schnelligkeit, mit welcher die Umwandlung der Nitrosamine in die Diazoverbindungen und die Farbbildung sich vollzieht, ist je nach dem angewendeten Mittel und der Temperatur verschieden. So bedarf es zur Vollendung der auf der Faser sich vollziehenden Reactionen bei Anwendung der atmosphärischen Luft bei 15 bis 20° im Allgemeinen einer etwa 12 bis 24stündigen Einwirkung; bei 40 bis 60° ist der Farbstoff in etwa 10 Minuten entwickelt, ein Essigsäuregehalt der Atmosphäre beschleunigt die Entwickelung.

Passirt man die präparirte Faser durch eine auf etwa 50° erwärmte wässerige Lösung von Essigsäure, so ist die Farbbildung fast momentan vollendet, und ähnlich wirken die oben genannten Salze, sowie Thonerdehydrat, welche man am besten nach dem Trocknen des Druckes aufklotzt.

Bei denjenigen Nitrosaminen, welche in freiem Zustande eine grössere Beständigkeit zeigen, kann man, abgesehen von ihrer Verwendung als Salze, auch so verfahren, dass man die aus ihren Salzen abgeschiedenen freien Nitrosamine auf den mit einem Färbesalz präparirten Stoff aufdruckt.

Welche von diesen Methoden am vortheilhaftesten angewendet wird, hängt von der Natur des Nitrosaminsalzes und des angewendeten Färbesalzes ab.

Als Beispiele führen wir folgende an:

Beispiel I.

20 Gewthle. Natronsalz des Paranitrophenylnitrosamins, 14 Gewthle. fein gepulvertes β-Naphtol und 14 Gewthle. Natronlauge von 38° B. werden zusammen angerührt; hierauf fügt man 900 Gewthle. 5 proc. Tragantschleim nebst 50 Gewthln. Türkischrothöl F hinzu und verrührt gut.

Man druckt nunmehr auf und trocknet fünf bis zehn Minuten an der Luft bei 50°. Die Drucke, welche während dieser Zeit eine satt orangerothe Farbe angenommen haben, werden in kaltem Wasser gespült und alsdann mit alkalischer Seife warm geseift. Man erhält so ein feuriges Roth.

Für die Zwecke des Uni-Druckes ist die Anwendung einer Verdickung nicht erforderlich, doch begünstigt eine solche, wie etwa ein 3 proc. Tragantschleim, die Vollkommenheit der Entwickelung.

Beispiel II.

20 Gewthle. Natronsalz des Paranitrophenylnitrosamins werden in 900 Gewthln. 5 proc. Tragantschleims gelöst; hierzu giebt man 50 Gewthle. Türkischrothöl F und nach dem Durchmischen desselben 20 Gewthle. Essigsäure (30 Proc.), durch welche das Nitrosamin in freiem Zustande abgeschieden wird.

Man druckt auf Stoff, welcher, in bekannter Weise präparirt, auf 1000 Gewthle. 14 Gewthle. β-Naphtol, 4 Gewthle. Natronhydrat und 50 Gewthle. Türkischrothöl F enthält, trocknet bei 50° C., spült und seift.

Beispiel III.

14 Gewthle. Phenylnitrosaminnatron, 14 Gewthle. β-Naphtol und 14 Gewthle. Natronlauge (38° B.) werden zusammen angerührt; hierauf fügt man 900 Gewthle. 5 proc. Tragantschleim hinzu nebst 50 Gewthln. Türkischrothöl F und verrührt gut.

Die mit dieser Mischung bedruckten Stücke lässt man bei etwa 20° C. 14 bis 16 Stunden hängen, hierauf wird gespült und geseift. Man erhält so ein lebhaftes Orange.

Beispiel IV.

Die in Beispiel III. angegebene Mischung wird aufgedruckt und der bedruckte Stoff nach dem Trocknen durch ein auf 50° erwärmtes Bad von essigsaurer Thonerde passirt, gespült und geseift.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser unter Anwendung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen, darin bestehend, dass man diese Nitrosamine oder deren Salze auf den mit einem Färbesalz präparirten Stoff

oder die Salze dieser Nitrosamine gleichzeitig mit einem Färbesalz aufdruckt und den bedruckten Stoff hierauf der Einwirkung von kalter oder warmer Luft oder einer kalten oder warmen essigsauren Atmosphäre oder von schwachen Säuren oder von solchen Salzen oder Oxyden, welche den Naphtolsalzen Alkali zu entziehen vermögen, wie Ammoniak- und Thonerdesalze oder Thonerdehydrat, unter gleichzeitiger Mithülfe von Wärme aussetzt.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man das Paranitrophenylnitrosamin oder dessen Salze oder die Salze des Phenylnitrosamins, Orthotolylnitrosamins, Paratolylnitrosamins, Paramethoxyphenylnitrosamins, Naphtylnitrosamins, Parabromphenylnitrosamins, Benzolazophenylnitrosamins oder des Diphenyldinitrosamins auf Stoff aufdruckt, welcher mit einem Färbesalz, z. B. β-Naphtolnatrium, präparirt ist, oder Salze der genannten Nitrosamine mit einem Färbesaft, z. B. β-Naphtolnatrium, gleichzeitig aufdruckt und den bedruckten Stoff hierauf nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren weiter behandelt.

Nr. 81836. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Sechster Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 8. Juni 1892.

Es wurde eine weitere Anzahl von Farbstoffen, welche sich aus Tetrazokörpern und γ-Amidonaphtolsulfosäure ableiten, dargestellt.

a) Einen violettschwarzen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle von Benzidin etc. das p-Phenylendiamin (nach dem von Griess, Ber. **19**, 319, angegebenen Verfahren) doppelt diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Das Verfahren entspricht den in der Patentschrift Nr. 55648 gegebenen Beispielen.

b) 1 Mol. Acet-p-phenylendiamin wird mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden und die Acetylgruppe durch Kochen mit Lauge in bekannter Weise abgespalten. Das so erhaltene Product wird mit 2 Mol. Nitrit diazotirt und die Tetrazoverbindung in alkalischer Lösung mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden; der Farbstoff färbt Baumwolle schwarz. Das Verfahren ist analog dem in der Patentschrift Nr. 67104 (Zusatz zum Patent Nr. 55648) beschriebenen Beispiel.

Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man p-Nitranilin diazotirt, mit γ-Amidonaphtolsulfosäure alkalisch verbindet, das Product mit Schwefelammonium reducirt, dann wie oben tetrazotirt und combinirt.

c) 1 Mol. Benzidinmonosulfosäure wird in die Tetrazoverbindung übergeführt, diese wird mit 1 Mol. α-Naphtylamin zum Zwischenkörper vereinigt, letzterer wird mit 1 Mol. Nitrit diazotirt und der gebildete Tetrazokörper mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Der Farbstoff färbt Baumwolle blauschwarz.

d) Acet-p-phenylendiamin wird diazotirt und mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure combinirt, die Acetylgruppe wird abgespalten, wiederum diazotirt und in alkalischer Lösung mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt. Das Verfahren entspricht demjenigen des Patentes Nr. 57857. Der Farbstoff färbt violettschwarz.

e) Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 57857 das Dioxynaphtalin durch Dioxynaphtalindisulfosäure G oder S, so erhält man analoge Farbstoffe von folgenden Nuancen:

	Farbstoff aus γ-Amidonaphtolsulfosäure und Dioxynaphtalinmonosulfosäure in alkalischer Lösung combinirt	
	G	S
Benzidin	tiefschwarz	blauschwarz
Tolidin	schwarz	blauschwarz
Diamidoäthoxydiphenyl . .	blauschwarz	schwarzblau
Diamidodiphenoläther . . .	blauschwarz	schwarzblau.

Das Verfahren ist analog dem in den Beispielen des genannten Patentes angegebenen.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 55648, darin bestehend, dass man 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung statt mit Tetrazodiphenyl etc., hier mit den Tetrazoderivaten folgender Substanzen combinirt:
   a) des p-Phenylendiamins,
   b) des Combinationsproductes aus p-Phenylendiamin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure,
   c) des nach Patent Nr. 38664 dargestellten Combinationsproductes aus Benzidinsulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylamin.
2. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 57857 (Zusatz zum Patente Nr. 55648), darin bestehend, dass
   a) an Stelle von Tetrazodiphenyl hier Tetrazophenylen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 42814 mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden wird,
   b) in den in alkalischer Lösung vorgenommenen Combinationen aus Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit γ-Amidonaphtolsulfosäure und Dioxynaphtalin das letztere ersetzt wird durch Dioxynaphtalinmonosulfosäure G und S.

Nr. 81843. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H).

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 65651 vom 28. Februar 1891.

Vom 11. Juli 1894.

An Stelle der früher angeführten Diazokörper, die successive mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H zu primären Disazofarbstoffen combinirt worden sind, lassen sich auch die Diazoderivate des geschwefelten p-Toluidins und m-Xylidins bezw. deren Sulfosäuren verwenden.

In den Nuancen unterscheiden sich die daraus erhaltenen Combinationen nicht wesentlich von den früher beschriebenen. Sie zeigen jedoch eine grössere Affinität zur Baumwollfaser und grössere Waschechtheit. Zur Herstellung der betreffenden Combinationen befolgt man die im Hauptpatente beschriebene Vorschrift.

Beispiel: Die Diazoverbindung von 1 Mol. Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder Primulin wird bei Gegenwart von wenig Mineralsäure mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H zusammengebracht. Nach etwa 12 Stunden ist der Farbstoff fertig gebildet. Derselbe ist schwarzviolett und in Wasser ziemlich löslich. Durch Hinzufügen von Soda wird die Flüssigkeit alsdann alkalisch gemacht, wobei der Farbstoff mit violetter Farbe in Lösung geht. Man fügt nunmehr die Lösung der Diazoverbindung von 1 Mol. p-Nitranilin hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort grün. Der gebildete Disazofarbstoff wird mit Kochsalz gefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle dunkelgrün.

Wird an Stelle der Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins Dehydrothioxylidinsulfosäure verwendet, so erhält man einen Farbstoff von gleichen Färbeeigenschaften. Das p-Nitranilin kann durch beliebige andere Basen ersetzt werden. Z. B. liefern die Diazoderivate der folgenden Basen brauchbare Combinationen:

Farbstoff aus		färbt Baumwolle
Anilin	an zweiter Stelle combinirt	blaugrün
o-Nitranilin		grün
m-Nitrotoluidin		blaugrün
β-Naphtylamin		dunkelgrün
Naphthionsäure		dunkelgrün
Benzidin-azo-salicylsäure		grün

Die Diazoverbindung der oben genannten geschwefelten Basen bezw. ihrer Sulfosäuren kann auch an zweiter Stelle combinirt werden.

Beispiel: 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol wird, wie früher beschrieben, in saurer Lösung mit Amidonaphtoldisulfosäure H verbunden und dann in alkalischer Lösung die Diazoverbindung von 1 Mol. Dehydrothioxylidinsulfosäure hinzugefügt. Die Farbstoffbildung ist fast augenblicklich vollendet. Der Farbstoff scheidet sich zum Theil aus. Er wird durch Kochsalz vollständig abgeschieden. Er färbt ungebeizte Baumwolle blaugrün.

Auch hier können mit gleichem Erfolge Dehydrothiotoluidinsulfosäuren verwendet werden.

Das p-Nitranilin kann z. B. durch folgende Basen ersetzt werden:

Farbstoff aus	färbt Baumwolle
o-Nitranilin (an erster Stelle combinirt)	blaugrün
m-Nitranilin „ „ „ „	„
m-Nitrotoluidin „ „ „ „	„

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 65651 zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle der früher genannten Diazoverbindungen hier die Diazoderivate der Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins und Xylidins verwendet werden.

2. Die Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

   a) die in saurer Lösung gebildeten Farbstoffe aus 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. der Diazoderivate der Sulfosäuren der Dehydrothiotoluidine bezw. Dehydrothioxylidine in alkalischer Lösung combinirt werden mit 1 Mol. der Diazoverbindungen von Anilin, o-Nitranilin, p-Nitranilin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, Benzidin-azo-salicylsäure.

   b) die in saurer Lösung gebildeten Combinationen aus 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure H und den Diazoverbindungen von o-Nitranilin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, m-Nitrtoluidin in alkalischer Lösung combinirt werden mit 1 Mol. der Diazoderivate der Sulfosäuren der Dehydrothiotoluidine, Dehydrothioxylidine.

Nr. 81915. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Wollfarbstoffe aus Dichlortolidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 19. Juli 1894.

Das nach dem Verfahren des Patentes Nr. 82140 aus Chlor-o-nitrotoluol darstellbare Dichlortolidin liefert bei der Combination mit 2 Mol. von Mono- oder Disulfosäuren des β- bezw. α-Naphtols bezw. mit 1 Mol. dieser Säuren und 1 Mol. β-Naphtol rothe Tetrazofarbstoffe, welche sich durch grosse Echtheit gegen schweflige Säure und Wäsche, sowie durch Lichtechtheit auszeichnen.

Beispiele:

1. Farbstoff aus 1 Mol. Dichlortolidin und 2 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure N. W.

21 kg salzsaures Dichlortolidin werden in Wasser gelöst und zur Lösung 18 kg concentrirte Salzsäure von 20° B. hinzugefügt. Man kühlt hierauf mit Eis ab und lässt eine Lösung von 8,3 kg Natriumnitrit zufliessen. Die so erhaltene Tetrazoverbindung giebt man hierauf zu einer Auflösung von 30 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron N. W. und 10 kg Soda. Man kocht nach einigen Stunden auf, salzt den erhaltenen Farbstoff aus, presst und trocknet ihn.

Dieser Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade roth. Ersetzt man in dem Beispiel 1. das Natronsalz der α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die gleiche Gewichtsmenge der Natronsalze von β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer) oder β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F-Säure), so erhält man Farbstoffe von gelberer Nuance. Wendet man statt einer der oben genannten Naphtolmonosulfosäuren die β-Naphtoldisulfosäure G an, und zwar so, dass auf 21 kg salzsaures Dichlortolidin 42 kg des Natronsalzes dieser Säure zur Anwendung kommen, so entsteht ein gelbrother Wollfarbstoff.

2. Farbstoff aus 1 Mol. Dichlortolidin, 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. β-Naphtol.

Das Tetrazodichlorditolyl ist befähigt, sich mit 2 Mol. verschiedener Naphtole und deren Sulfosäuren zu sogenannten gemischten Disazofarbstoffen zu vereinigen. Man verfährt z. B. bei der Darstellung eines Farbstoffes aus β-Naphtoldisulfosäure R und β-Naphtol wie folgt:

Zunächst werden 21 kg salzsaures Dichlortolidin in der oben angeführten Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und letztere sodann mit einer alkalischen Lösung von 21 kg des Natronsalzes der β-Naphtoldisulfosäure R combinirt. Man rührt das Gemenge einige Stunden durch einander, bis das Zwischenproduct sich vollständig ge-

bildet hat, und lässt dasselbe hierauf in eine Auflösung von 9 kg β-Naphtol in Natronlauge fliessen. Hierauf wird das Reactionsproduct einige Stunden gerührt, dann aufgekocht, der Farbstoff ausgesalzen, abgepresst und getrocknet.

Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften werden erhalten, wenn man in diesem Verhalten das Natronsalz der β-Naphtoldisulfosäure R durch die gleiche Menge des Natronsalzes der α-Naphtol-ε-disulfosäure oder durch 15 kg des Natronsalzes der α-Naphtol-α-monosulfosäure N. W. ersetzt. Combinirt man die angegebene Menge des salzsauren Dichlortolidins zuerst mit 15 kg des Natronsalzes der α-Naphtol-α-monosulfosäure N. W. und dann mit 15 kg des Natronsalzes β-Naphtolmonosulfosäure F, so erhält man ebenfalls einen rothen Wollfarbstoff, welcher sich durch Echtheit auszeichnet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung rother Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man das aus Chlor-o-nitrotoluol herstellbare Dichlortolidin diazotirt und die so erhaltene Tetrazoverbindung mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen von Naphtolsulfosäuren oder mit 1 Mol. einer Naphtolsulfosäure und 1 Mol. Naphtol combinirt.
2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. geschützten Verfahrens
   a) die Combination von 1 Mol. Tetrazodichlorditolyl mit 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure N. W., 2 Mol. β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer), 2 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure F oder 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure G;
   b) die Combination von 1 Mol. Tetrazodichlorditolyl mit einerseits 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R, α-Naphtolmonosulfosäure N. W. oder α-Naphtol-ε-disulfosäure und andererseits 1 Mol. β-Naphtol oder einerseits mit 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure N. W., andererseits mit β-Naphtolmonosulfosäure F.

Nr. 82072. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Triazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Siebenter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 26. Juni 1893.

In der Patentschrift Nr. 67104 (Zusatz zum Patente Nr. 55648) ist die Einwirkung solcher p-Tetrazokörper auf die γ-Amidonaphtolsulfosäure beschrieben, welche eine Azogruppe enthalten. Derartige Verbindungen erhält man bekanntlich, wenn man Tetrazoverbindungen

des Benzidins und seiner Analogen, wie Tolidin, p-Phenylendiamin, Benzidinsulfosäure, mit einem Aequivalent α-Naphtylamin verbindet und die entstehenden Zwischenkörper weiter diazotirt. Nun ist in der Patentschrift Nr. 58306 gezeigt, dass an Stelle des α-Naphtylamins in analogen Fällen der α_1-Amido-β_1-naphtoläther verwendet werden kann. Diese Substitution lässt sich auch hier ausführen. Besonders werthvoll sind folgende Combinationen:

Tetraverbindung von:	Verbunden mit:	Nuance:
Benzidin	1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther und 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung	blauschwarz
Tolidin		blauschwarz
Methylbenzidin		blauschwarz
Diamidoäthoxydiphenyl		tiefschwarz
Diamidodiphenoläther		tiefschwarz
Benzidinmonosulfosäure		blauschwarz.

Das Verfahren bleibt in diesen Fällen genau das gleiche, wie es für die Verwendung des α-Naphtylamins beschrieben ist.

Beispiel: 18,2 kg Benzidin werden mit 14 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt. Diese wird in die verdünnte Lösung von 22,5 kg salzsaurem α_1-Amido-β_1-naphtoläther eingetragen. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des violett gefärbten Zwischenkörpers beendet, man giebt dann 7 kg Nitrit hinzu und trägt, sobald die violette Farbe sich in Braunroth verwandelt hat, die Tetrazoverbindung in die alkalisch gehaltene Lösung von 50 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure ein. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich vollständig aus.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 55648, darin bestehend, dass man, statt Tetrazodiphenyl etc. direct mit γ-Amidonaphtolsulfosäure zu verbinden, hier die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Benzidinmonosulfosäure zuerst mit 1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 58306, verbindet, dann wieder diazotirt und in alkalischer Lösung mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure verbindet.

Nr. 82074. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Benzidin etc. und der $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 5. Juni 1893.

In den Patentschriften Nr. 75084 und Nr. 80853 ist gezeigt, dass man durch Sulfoniren der Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure und darauf folgendes Abspalten der Acetylgruppe zur α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure gelangt, und dass diese Disulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien bei Temperaturen zwischen 160 und 250° C.

eine α_1-Amido-α_4-naphtol-β-monosulfosäure liefert, welche von allen bis jetzt bekannten β-Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols verschieden ist. Da die Constitution der oben genannten α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure durch die Umwandlung derselben in die Naphtalin-α_1-disulfosäure beim Abspalten der Amidogruppe bewiesen ist, besteht kein Zweifel darüber, dass auch die von ihr sich ableitende Amidonaphtolsulfosäure die Sulfogruppe in β_3 besitzt.

Die α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure eignet sich nun in vorzüglicher Weise zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen, die sich durch vollkommene Alkaliechtheit, sowie durch die werthvolle Eigenschaft auszeichnen, sich auf der Faser weiter diazotiren und mit Phenolen, Aminen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren zu neuen äusserst walkechten Färbungen kuppeln zu lassen. Durch diese Fähigkeit sowohl als auch durch die Eigenschaft, auch ohne Anwendung von Aetzalkalien gut aufzufärben, unterscheiden sich die Farbstoffe des vorliegenden Patentes vortheilhaft von den entsprechenden Farbstoffen aus der benzoylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure (Patent Nr. 54662). Ausserdem besitzen sie gegenüber den nicht benzoylirten Farbstoffen des genannten Patentes, sowie den Diazofarbstoffen des Patentes Nr. 68462 (aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure H) noch den Vorzug, weit klarere und blauere Nuancen zu erzeugen.

Das Verfahren zur Darstellung der einfachen Disazofarbstoffe der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure besteht im Wesentlichen darin, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen geeigneten Diamins in alkalischer Lösung mit 2 Mol. der genannten Säure combiuirt, während die gemischten Farbstoffe in der Weise erhalten werden, dass man entweder 1 Mol. dieser Säure mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung combinirt und mit dem erhaltenen Zwischenproducte sodann 1 Mol. eines Phenols, Amins, Diamins, Amidophenols, Amidophenoläthers oder der Sulfo- bezw. Carbonsäure eines dieser Derivate verbindet oder zuerst das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer der genannten Componenten darstellt und auf dasselbe sodann 1 Mol. der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure einwirken lässt.

Von den Diaminen werden mit besonderem Vortheil die folgenden verwendet:

Benzidin, Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidostilbendisulfosäure, p-Phenylendiamin;

unter den zur Darstellung der gemischten Combinationen dienenden Componenten die folgenden:

Salicylsäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure S, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtol-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure (ε), β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure,

α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure, α_1-Amido-α_4-naphtol-β_2 β_3-disulfosäure, β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure (γ) und $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Bei Darstellung der p-Phenylendiaminfarbstoffe ist es vortheilhaft, von dem p-Nitranilin oder p-Amidoacetanilid auszugehen, deren Diazoverbindungen mit dem betreffenden Componenten zu kuppeln, hierauf die Nitrogruppe zu reduciren bezw. die Acetylgruppe abzuspalten, den Amidoazokörper von Neuem zu diazotiren und dann mit den betreffenden Componenten zu vereinigen (vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Auflage, Bd. 2, S. 263).

Zur Erläuterung des Verfahrens zur Darstellung der Farbstoffe aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure mögen folgende Beispiele dienen:

Beispiel I.

Farbstoff aus Tolidin und 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure.

Eine 21,2 kg Tolidin entsprechende Lösung von Tetrazoditolyl lässt man in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 50 kg (= 2 Mol.) $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure einfliessen.

Die Bildung des Disazofarbstoffes beginnt sofort und ist nach ungefähr 24 Stunden beendigt.

Der Farbstoff wird in üblicher Weise isolirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in blauen Tönen an.

Beispiel II.

Gemischter Farbstoff aus Benzidin, 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure.

18,4 kg Benzidin werden diazotirt, und die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenyl wird in eine Lösung von 24,6 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Nevile-Winther), welcher 30 kg Natriumacetat zugesetzt sind, einfliessen gelassen. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendigt ist, fügt man eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 24 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure zu.

Die Bildung des gemischten Farbstoffes, welche sofort beginnt, wird zweckmässig durch Erwärmen zu Ende geführt. Man isolirt darauf den Farbstoff in der üblichen Weise, presst und trocknet ihn.

Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle violette Nuancen.

Ersetzt man in den Beispielen I. und II. die Tetrazoverbindungen von Tolidin bezw. Benzidin durch die äquivalente Menge einer anderen der oben aufgeführten Tetrazoverbindungen bezw. (in Beispiel II.) die α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure durch eine andere der oben genannten Componenten, so gelangt man zu den analogen Producten.

Man kann die Kuppelung der gemischten Farbstoffe auch in umgekehrter Reihenfolge vornehmen, d. h. die genannten Tetrazoverbindungen zuerst mit der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure combiniren und die erhaltenen Zwischenproducte mit den genannten Componenten vereinigen.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe besitzen folgende Nuancen:

Farbstoff aus:

1.	Benzidin	+ 2 Mol. α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure	blau
2.	Diamidophenyltolyl		blau
3.	Tolidin		blau
4.	Diamidoäthoxydiphenyl		grünstichig blau
5.	Diamidodiphenoläther		grünblau
6.	Diamidodiphenylenoxyd		blau
7.	Diamidostilbendisulfosäure		blau
8.	p-Phenylendiamin		blaugrau

Farbstoff aus:

9.	Benzidin	+ 1 Mol. α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure + 1 Mol.	Salicylsäure	braun
10.			α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	rothbraun
11.			α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure	violett
12.			α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	grau
13.	Tolidin		α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure	braun
14.			β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure	rothbraun
15.			β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure	blauviolett
16.			$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	blau
17.	Diamidodiphenoläther		α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S	violett
18.			α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure	violettgrau
19.			α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε)	blau
20.			β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure (γ)	grünstichig blau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Diazofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen von zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe geeigneten Diaminen und der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure.

2. Ausführung des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung folgender Diamine zur Darstellung der einfachen und gemischten Farbstoffe:

   Benzidin, Diamidophenyltolyl (Pat. 50983), Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl (Pat. 46134), Diamidodiphenoläther, Di-

amidodiphenylenoxyd (Pat. 51570), Diamidostilbendisulfosäure (Pat. 38735), p-Phenylendiamin

und folgender Componenten zur Darstellung der gemischten Farbstoffe:

Salicylsäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε), β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure, α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure, α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Pat. 70201), β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure (γ) (Pat. 57857) und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Nr. 82140. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Dichlortolidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 19. Juli 1894.

Durch Chloriren von o-Nitrotoluol entsteht ein Chlornitrotoluol, welches durch alkalische Reduction und Umlagerung der gebildeten Hydrazoverbindung mittelst Säuren in ein Dichlortolidin übergeht, welches sich zur Darstellung von echten Azofarbstoffen eignet.

Zur Darstellung dieser Base kann man in folgender Weise verfahren:

30 kg o-Nitrotoluol, in welchem 1,5 kg sublimirtes Eisenchlorid gelöst sind, werden im Wasserbade vorgewärmt. Man leitet jetzt rasch einen trockenen Chlorstrom hindurch, bis die Gewichtszunahme 8,4 kg beträgt, entfernt gelöstes Chlor und Salzsäure durch Einblasen eines Luftstromes, setzt Natronlauge hinzu und bläst das Chlornitrotoluol mit Wasserdampf ab. Es geht dabei als ein schwach gelbliches, im Wesentlichen bei 243° siedendes Oel über, welches direct zur weiteren Verarbeitung auf Dichlortolidin benutzt werden kann. Zu diesem Zwecke wird es in bekannter Weise mit Zinkstaub und Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol zur Hydrazoverbindung reducirt und letztere durch Behandeln mit Salzsäure in Dichlortolidin umgelagert.

Das so erhaltene Dichlortolidin bildet, aus Benzol krystallisirt, hellbraun gefärbte, bei 202° schmelzende Krystalle, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether. Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich, in Salzsäure sehr schwer löslich und bildet weisse, nadelförmige Krystalle.

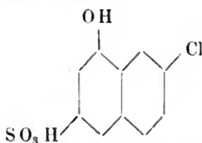
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Dichlortolidins, darin bestehend, dass o-Nitrotoluol, in Chlornitrotoluol übergeführt, dieses durch alkalische Reduction in die Hydrazoverbindung verwandelt und letztere mit Säuren umgelagert wird.

Nr. 82283. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen aus β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. December 1893.

Wenn die Diazoverbindung der γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Kupferchlorür in Berührung gebracht wird, so geht sie unter Stickstoffentwickelung in eine Chlornaphtolsulfosäure über, die nach ihrer Herkunft folgende Constitution besitzt:



Zur Darstellung der Säure kann man wie folgt verfahren:

24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure werden in alkalischer Lösung mit einer Lösung von 7 kg Nitrit vermischt und das Gemisch in 40 kg Salzsäure, die mit Eis auf 0° gekühlt war, eingetragen. Man giebt dann eine Lösung von 10 kg Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure hinzu und lässt bei 10 bis 20° C. 12 Stunden lang stehen. Nach dem Ausfällen des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff kann die filtrirte Flüssigkeit unmittelbar zur Farbstoffdarstellung dienen.

Die Disazofarbstoffe aus dieser Säure zeigen die gleiche hervorragende Lichtechtheit und Alkalibeständigkeit, wie die Farbstoffe aus der γ-Amidonaphtolsulfosäure selbst, unterscheiden sich jedoch von letzteren durch ihre klarere blaue Nuance und sind selbstverständlich nicht diazotirbar. Die Herstellung der Diazofarbstoffe erfolgt entweder in der Weise, dass zwei Aequivalente der Säure mit einem Aequivalent eines Tetrazokörpers combinirt werden, oder indem durch Vereinigung äquivalenter Mengen ein Zwischenkörper erzeugt und dieser mit Aminen, Phenolen oder Amidonaphtolen vereinigt wird.

Beispiel: 23 kg p-Diamidoäthoxydiphenyl (Patent Nr. 44209) werden tetrazotirt und die Tetrazoverbindung in die alkalische Lösung von 56 kg β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure eingetragen. Nach 12 Stunden erwärmt man auf 60° C. und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle dunkelblau. Analoge blaue Farbstoffe erhält man aus anderen p-Diaminen. Oder: 21,2 kg Tolidin werden tetrazotirt und zu der sauren Lösung der Tetrazoverbindung 28 kg β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird dann in eine kalt gehaltene Lösung von überschüssiger Soda eingetragen. Der Zwischenkörper bildet sich sofort; man giebt dann eine

Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzu. Der Farbstoff ist nach kurzer Zeit fertig gebildet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau. In diesem Beispiele kann man auch ebenso gut von dem in der Patentschrift Nr. 57857 beschriebenen Zwischenproducte aus einem Aequivalent Tetrazoditolyl und einem Aequivalent γ-Amidonaphtolsulfosäure ausgehen und dieses mit β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure combiniren; 19,4 kg Benzidin werden tetrazotirt und die saure Lösung der Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 28 kg β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure vermischt. Man lässt dann das Gemisch in kalt gehaltene Sodalösung einlaufen, giebt 15 kg Salicylsäure hinzu und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Farbstoff scheidet sich vollständig aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett.

Die Färbeeigenschaften der wichtigsten, in analoger Weise erhaltenen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Nuancen der Farbstoffe aus 1 Mol. β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure, 1 Mol. der Tetrazoverbindung

und 1 Mol.	von:			
	Benzidin	Tolidin	Diamidoäthoxydiphenyl	Diamidodiphenoläther
β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure	rothblau	blau	indigoblau	grünblau
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violettblau	rothblau	blau	indigoblau
γ-Amidonaphtolsulfosäure	violettschwarz	schwarz	blauschwarz	schwarzblau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blau	blau	grünblau	grünblau
Salicylsäure	violett	violett	violett	blauviolett

In allen diesen Farbstoffen macht sich die Gegenwart der β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure geltend. Die Combinationen verdanken ihr die grosse Wasch- und Lichtechtheit, sowie Beständigkeit gegen Alkalien.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoderivate der Paradiamine entweder mit 2 Mol. jener Säure oder nur mit 1 Mol. derselben und mit 1 Mol. der Sulfosäure oder Carbonsäure eines Amins, Phenols oder Amidophenols verbunden wird.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass
   a) die Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl gemäss Patent Nr. 46134, Diamidodiphenoläther mit 2 Mol. β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure combinirt werden;

b) eine Diazogruppe der genannten Tetrazoderivate mit β_1-Chlor-$\alpha_4\beta_3$-naphtolsulfosäure und die andere mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Salicylsäure verbunden wird.

Nr. 82285. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Chlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 20. December 1893.

Die Perichlornaphtolsulfosäure, welche durch Austausch von NH_2 gegen Chlor aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) entsteht, lässt sich mit Tetrazokörpern zu Disazofarbstoffen vereinigen, die durch grosse Echtheit und ausserordentlich reine Nuancen ausgezeichnet sind.

Beispiel: 21,2 kg o-Tolidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in die alkalisch gehaltene Lösung von 75 kg Perichlornaphtoldisulfosäure eingetragen. Man lässt 24 Stunden stehen und wärmt dann auf 60° C. an. Der Farbstoff scheidet sich hierbei grösstentheils aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle blau.

Aus der Perichlornaphtoldisulfosäure lassen sich ferner gemischte Disazofarbstoffe erhalten. Von besonderem Werthe ist die Anwendung der Säure zu unsymmetrischen Combinationen in den Fällen, in denen es sich um Erzielung reiner Nuancen handelt. So ersetzt sie z. B. vortheilhaft die β-Naphtol-δ-disulfosäure im Diaminblauschwarz (dem unsymmetrischen Producte aus Diamidoäthoxydiphenyl, β-Naphtol-δ-disulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure), das bekanntlich zur Erzielung blauer Entwickelungsfarbstoffe benutzt wird. Bei der Herstellung gemischter Combinationen kann die Perichlornaphtoldisulfosäure sowohl an erster wie an zweiter Stelle verwendet werden.

Beispiel: 22,8 kg Diamidoäthoxydiphenyl werden in die Tetrazoverbindung übergeführt. Man giebt dann eine neutrale Lösung von 34 kg Perichlornaphtoldisulfosäure hinzu und trägt das Gemenge in kalt gehaltene überschüssige Sodalösung ein. Es entsteht sofort der roth gefärbte Zwischenkörper; hierzu giebt man dann eine Lösung von 24 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle blau.

In der Tabelle auf folgender Seite sind die Nuancen der wichtigsten Combinationen zusammengestellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass Tetrazoderivate der Paradiamine entweder mit 2 Mol. jener Säure oder mit

1 Mol. derselben und 1 Mol. einer Naphtolsulfosäure oder Amidonaphtolsulfosäure verbunden werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl (gemäss Patent Nr. 46134), Diamidodiphenoläther combinirt werden.
   a) mit 2 Mol. Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,
   b) mit 1 Mol. Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbstoff aus 1 Mol. Perichlornaphtoldisulfosäure, 1 Mol. der Tetrazoverbindung

und 1 Mol.	von:			
	Benzidin	Tolidin	Diamidoäthoxydiphenyl	Diamidodiphenoläther
Perichlornaphtoldisulfosäure	violettblau	blau	grünblau	grünblau
α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	blauviolett	violettblau	blau	grünblau
γ-Amidonaphtolsulfosäure	violettschwarz	blauschwarz	schwarzblau	dunkelblau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . .	blau	grünblau	grünblau	grünblau.

Nr. 82426. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenol durch Reduction von p-Dioxyazobenzol.

Dr. Ernst Täuber in Berlin.

Vom 19. Juni 1894.

Die bisher bekannten Methoden zur Gewinnung von p-Amidophenol bestehen 1. in der Reduction von p-Nitrophenol, 2. in der Spaltung verschiedener unsymmetrischer Azoverbindungen, die aus Diazoverbindungen einer- und Phenol andererseits dargestellt sind.

Das für die erste Methode nöthige p-Nitrophenol kann nur aus Phenol durch Nitrirung mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure gewonnen werden. Dabei wird kaum der dritte Theil des angewendeten Phenols in die p-Verbindung verwandelt, hauptsächlich entsteht o-Nitrophenol.

Von diesem und harzigen Verunreinigungen muss das p-Nitrophenol erst getrennt werden.

Man ist also bei Anwendung dieser Methode genöthigt, stets eine grosse Menge o-Nitrophenol mit herzustellen, wenn man die p-Verbindung gewinnen will, während man die o-Verbindung aus Phenol

auf einem rationellen Wege, nämlich von der Phenol-p-sulfosäure ausgehend, ausschliesslich erzeugen kann.

Eine Methode zur Darstellung von p-Amidophenol, die von der Darstellung des o-Nitrophenols unabhängig ist, besteht in der unter 2. angeführten Spaltung von Azoverbindungen des Phenols.

Man ist bisher indessen nur von unsymmetrischen Azoverbindungen des Phenols ausgegangen und erhielt bei der spaltenden Reduction zwei verschiedene Amine, nämlich p-Amidophenol und ein anderes aromatisches Amin bezw. eine Amidosulfosäure. Beide Spaltungsproducte mussten erst von einander getrennt werden, was natürlich stets mit Verlusten verbunden war.

Das neue Verfahren besteht in der Spaltung von p-Azophenol.

Die Thatsache, dass p-Azophenol sich aus p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure in der Kalischmelze erhalten lässt (B. B. **15**, 3037), scheint bisher keine besondere Beachtung gefunden zu haben. Diese Umwandlung vollzieht sich unter den geeigneten Bedingungen fast ohne Nebenreactionen. Das p-Dioxyazobenzol ist daher ein sehr billiges Material für die Gewinnung von p-Amidophenol, denn die Rohmaterialien — Sulfanilsäure und Phenol —, die ja beide wieder als p-Amidophenol zum Vorschein kommen, gehören bekanntlich zu den billigsten Materialien der Farbentechnik.

Die reducirende Spaltung des p-Dioxyazobenzols gelingt um so leichter, als p-Dioxyazobenzol in heissem Wasser nicht unerheblich und in Alkalien leicht löslich ist. Die Ausbeute an p-Amidophenol aus p-Azophenol lässt in der That nichts zu wünschen übrig.

Die Vorzüge dieses Verfahrens gegenüber den beiden älteren bestehen also, nochmals kurz zusammengefasst, in Folgendem:

Gegenüber dem ersten (Nitrophenol-)Verfahren:

a) das Verfahren ist unabhängig von der Fabrikation des o-Nitrophenols,

b) reines p-Dioxyazobenzol ist billiger herstellbar als reines p-Nitrophenol, selbst wenn für o-Nitrophenol genügender Absatz vorhanden ist,

c) zur Darstellung von p-Amidophenol aus p-Dioxyazobenzol braucht man nur $^1/_3$ so viel Reductionsmittel wie zur Darstellung aus p-Nitrophenol.

Gegenüber dem zweiten Verfahren:

a) mit Hülfe von 1 Mol. Natriumnitrit erhält man 2 Mol. p-Amidophenol, nach dem in Vergleich zu ziehenden älteren Verfahren dagegen nur 1 Mol. p-Amidophenol,

b) man braucht nur halb so viel Reductionsmittel wie nach dem älteren Verfahren,

c) die Trennung des p-Amidophenols von einem anderen Amin fällt weg.

Beispiele:

1. 15 Gewthle. p-Dioxyazobenzol werden mit 30 Thln. Wasser zur feinen Paste verrieben und in diesem Zustande in eine siedende Lösung von 10 Thln. Zinnsalz in 50 Thln. roher Salzsäure unter Rühren und Rückflusskühlung eingetragen. Dann werden 6 Thle. metallisches Zinn allmälig zugefügt und die Mischung so lange erwärmt, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist.

Das Reductionsgemisch wird nun auf dem Wasserbade möglichst weit concentrirt und der Rückstand mit ungefähr seinem doppelten Volumen roher Salzsäure versetzt, wobei derselbe zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Amidophenol erstarrt. Nach dem Erkalten wird dieses Salz abgesaugt und mit Salzsäure gewaschen. Durch Zusatz von Zink zum Filtrat wird das Zinn wiedergewonnen.

2. 107 Gewthle. p-Azophenol werden mit 500 Thln. Wasser und 120 Thln. Aetznatron in Lösung gebracht und unter Umrühren und Erwärmen auf ca. 80° C. 90 Thle. Zinkstaub von 80 Proc. eingetragen.

Nachdem völlige Entfärbung eingetreten ist, wird noch kurze Zeit weiter gerührt und erwärmt, dann wird die Mischung mit Salzsäure schwach angesäuert, filtrirt und das Filtrat, wie oben, auf salzsaures Amidophenol verarbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenol durch spaltende Reduction von p-Dioxyazobenzol (p-Azophenol).

Nr. 82446. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von gelben Färbungen auf Seide vermittelst Diazoverbindungen oder Nitrosaminen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 22. Juli 1894.

Wir haben gefunden, dass durch Einwirkung von gewissen Diazoverbindungen, sowie von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen auf Seide prachtvolle Färbungen erhalten werden können. Dabei verhält sich die Seide ganz wie ein Phenol der Benzolreihe insofern, als die Nuancen dieser Färbungen ausnahmslos Gelb als Grundton zeigen, gleichgültig, ob die der Diazoverbindung oder dem Nitrosamin zu Grunde liegende Base der Benzol- oder Naphtalinreihe angehört und ob substituirende Gruppen in derselben vorhanden sind oder nicht. Uebereinstimmend damit ist ferner das Verhalten der gelben Färbungen gegen Aetzalkalien, mit denen sie entsprechend den Farbstoffen des Phenols eine intensive, je nach der Art der zur Färbung verwendeten Diazoverbindung orange- bis blaurothe Färbung annehmen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die mit Diazoverbindungen gefärbte Seide mit intensiven orange bis violetten Färbungen, welche wiederum

den Farbentönen der entsprechenden Phenolcombinationen äusserst ähnlich sind. Nur insofern weicht das Verhalten der Seide gegenüber Diazoverbindungen naturgemäss von demjenigen des Phenols ab, als die Seide sich sehr viel langsamer mit den Diazoverbindungen combinirt, als ein in Lösung befindliches Phenol. Hieraus ergiebt sich zunächst, dass von den Diazoverbindungen diejenigen für die praktische Verwendung von untergeordneter Bedeutung sind, welche in der Form ihrer essigsauren Salze von geringer Beständigkeit sind, wie z. B. diejenige des β-Naphtylamins, oder in Folge ihrer geringeren Reactionsfähigkeit in essigsaurer Lösung mit der schwerfälliger sich combinirenden Seide eine ungenügende Entwickelung der Färbungen zeigen, wie z. B. die Diazoverbindung des Anilins. Aus dem Vorstehenden ergiebt sich aber auch, dass im Gegensatze hierzu die Nitrosamine der genannten Basen für die Färbezwecke wesentlich geeigneter sind, da sie in neutraler, für die Combination besonders günstiger Lösung zur Verwendung kommen können und überdies die erforderliche Beständigkeit besitzen. Dem entsprechend sind von den Diazoverbindungen besonders diejenigen für die Anwendung in der Praxis verwendbar, welche durch eine grössere Energie bezüglich ihres Verhaltens gegen Phenole ausgezeichnet sind, so namentlich die Diazoverbindungen der durch Nitrogruppen oder Halogene substituirten Amidoverbindungen, denen sich die durch Sulfogruppen substituirten anschliessen. Aber auch von den Nitrosaminen sind die durch Nitrogruppen oder Halogene substituirten die praktisch werthvollsten, da sie auch bei grosser Verdünnung eine nahezu vollständige Erschöpfung des Bades gestatten, während bei Anwendung der nicht derart substituirten Nitrosamine die Verwendung concentrirterer Bäder erforderlich ist.

Die Diazoverbindungen werden am besten bei Gegenwart von essigsaurem Natronhydrat verwendet, jedoch ist dieses in vielen Fällen nicht unbedingt nothwendig; die Nitrosamine kommen in Form ihrer wasserlöslichen Salze, eventuell unter Zusatz von Essigsäure oder Chlorammonium zur Anwendung.

Die auf die eine oder die andere Weise hergestellten Färbungen sind zum Theil von grosser Beständigkeit gegen Licht, Wasser und Seife. Da die Färbungen oder die unter Anwendung von verdickten Lösungen hergestellten Drucke überdies unter Anwendung der bekannten Reductionsmittel sich ätzen lassen, andererseits durch Aufdrucken von „Färbesalzen“ und nachträgliche Einwirkung der Diazoverbindung neben der gelben Färbung andere Färbungen erzeugt werden können, so bietet dieses Verfahren eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Anwendung.

In nachfolgender Tabelle führen wir einige Färbungen mit Diazoverbindungen bezw. Nitrosaminen typischer Amidoverbindungen an, sowie deren Reactionen mit Alkalien und concentrirter Schwefelsäure.

Färbung auf Seide mit den Diazoverbindungen bezw. Nitrosaminen

von folgenden Basen	Farbe	Reaction der Seidenfärbung mit verdünnter Natronlauge	Reaction der Seidenfärbung mit concentrirter SO_4H_2
Anilin	bräunlichgelb	orange	orange
Sulfanilsäure	reingelb	lebhaft roth	orange
p-Nitranilin	goldgelb	bläulich rothbraun	orange
p-Dichloranilin	reingelb	lebhaft roth	orange
p Dibromanilin	reingelb	lebhaft roth	orange
Trichloranilin . . . . . ($NH_2 : Cl_3 = 1:2:4:5$)	goldgelb	braunroth	orange
Nitrotoluidin . . . . . . ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$)	bräunlichgelb	braun	braun
β-Naphtylamin	bräunlichgelb	orange	roth
α-Naphtylamin	bräunlichgelb	orange	violett

Im Einzelnen erläutern wir unser Verfahren an nachstehenden Beispielen:

Beispiel I.

Färbung mit einer Diazoverbindung.

Die aus 1 Gewthl. p-Nitrophenylnitrosaminnatrium hergestellte Lösung des p-Nitrodiazobenzolchlorids verdünnt man mit Wasser auf 5000 Gewthle., setzt zu der Lösung 1 Gewthl. Natriumacetat und geht in sie mit 100 Gewthln. genetzter Seide ein; nachdem man etwa eine halbe Stunde umgezogen hat, ist das Bad erschöpft und die Färbung beendet, man spült, avivirt und trocknet. Um ein zu schnelles Ausfärben zu verhindern, kann man das essigsaure Natron nach dem Einbringen der Seide in die Diazolösung nach und nach zusetzen.

Statt mit der nach obigem Beispiel verwendeten essigsauren Diazolösung kann auch mit dem p-Nitrodiazobenzolchlorid ausschliesslich gefärbt werden, die Färbung schreitet jedoch in diesem Falle wesentlich langsamer voran und die vollständige Ausnutzung des Bades ist erschwert.

Wie die Diazoverbindung des p-Nitranilins, erzeugt auch die Diazoverbindung der Sulfanilsäure bei Gegenwart von Acetat auf Seide gelbe Färbungen; die Färbung vollzieht sich jedoch sehr viel langsamer und empfiehlt sich daher für sie die Anwendung concentrirter Bäder; dieselben werden sehr langsam ausgezogen.

Beispiel II.

Färbung mit einem Nitrosaminsalz.

1 Gewthl. des p-Dichlordiphenylnitrosaminnatriums wird in 5000 Gewthln. Wasser gelöst, in diese Lösung geht man mit 100 Gewthln. genetzter Seide ein und zieht bis zur Erschöpfung des Bades um. Die

Färbung kann durch Anwendung eines auf 50° C. erwärmten Bades beschleunigt werden.

Beispiel III.

Färbung mit einem freien Nitrosamin.

10 g Seidenstoff werden in einer Lösung von 0,5 g β-Naphtylnitrosaminnatrium in 1000 ccm Wasser, welche mit 12 ccm einer 1 proc. Essigsäure oder Chlorammoniumlösung versetzt ist, eine Viertelstunde lang umgezogen; hierauf wird gespült und avivirt; das Bad wird nicht erschöpft.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von gelben Färbungen auf Seide, darin bestehend, dass man dieselbe mit Lösungen von Diazoverbindungen oder von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen behandelt.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man Seide
   a) mit den Diazoverbindungen des p-Nitranilins, des p-Dichloranilins, des p-Dibromanilins, des Trichloranilins ($NH_2 : Cl_3 = 1:2:4:5$), des Nitrotoluidins ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$) oder der Sulfanilsäure, eventuell unter Zusatz von essigsaurem Natron;
   b) mit den Salzen der Nitrosamine von Anilin, Sulfanilsäure, p-Nitranilin, p-Dichloranilin, p-Dibromanilin, Trichloranilin ($NH_2 : Cl_3 = 1:2:4:5$), Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$), α-Naphtylamin oder β-Naphtylamin mit oder ohne Zusatz von Essigsäure oder Chlorammonium behandelt.

Nr. 82456. Cl. 8. Herstellung bordeauxbrauner Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung des Nitrotolidins und β-Naphtols.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 80409 vom 4. November 1893.

Vom 1 September 1894.

Im Hauptpatente Nr. 80409 ist gezeigt, wie man durch Zusatz von Kupfersalzen zur Lösung diazotirter Basen, speciell in Bezug auf Dianisidinblau beim Färben und Drucken auf mit β-Naphtol präparirter Waare einen wichtigen technischen Fortschritt erzielen kann. Von demselben Mittel nun kann man auch bei anderen hierzu geeigneten Basen Gebrauch machen.

Wir haben so gefunden, dass die in üblicher Weise mittelst Nitrotolidin und β-Naphtol auf der Faser erhältliche Farbe, deren Verwendbarkeit trotz ihrer an sich brauchbaren Nuance die zu geringe

Lichtechtheit entgegenstand, durch den Zusatz von Kupfersalzen sowohl in ihrer Schönheit und Tiefe erhöht, als auch in ihrer Lichtechtheit ganz bedeutend gesteigert wird. Durch diesen Zusatz von Kupfersalzen gelingt es, lichtechte schöne bordeauxbraune Nuancen zu erhalten, welche geeignet sind, den beliebten Färbeartikel zu erzeugen, welcher bisher nur durch Ausfärben einer Thonerdeeisenbeize mit Alizarin erhalten wurde.

Beispiel:

Grundirung:

30 g β-Naphtol in 50 ccm Natronlauge von 24° B. gelöst und auf 1 Liter gebracht. (Zusatz von Fettverbindungen oder Verdickungsmitteln ist nicht erforderlich.)

Diazolösung:

{ 33 g salzsaures Nitrotolidin,
{ 20 ccm Salzsäure von 22°,
{ 250 ccm Wasser,
100 g Eis,
52 cm Nitritlösung 290 : 1000,
30 ccm Kupferchlorid von 40° B.,

500 ccm

{ 60 g essigsaures Natron,
{ 500 ccm Wasser.

Die mit der Grundirungsflüssigkeit geklotzte und getrocknete Waare wird für Färbeartikel durch das Diazobad passirt oder für Druckartikel mit verdickter Diazolösung in bekannter Weise bedruckt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung bordeauxbrauner Nuancen auf der Faser, darin bestehend, dass man die mit β-Naphtolnatrium präparirte Waare mit der Diazoverbindung des Nitrotolidins unter Zusatz geeigneter Kupfersalze färbt bezw. bedruckt.

Nr. 82572. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

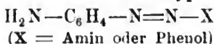
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 75327 vom 17. Januar 1893.

Vom 18. April 1893.

In der Patentschrift Nr. 75327 ist ein Verfahren zur Darstellung von werthvollen Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure beschrieben worden, welches darin besteht, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden p-Diamine auf 2 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch gemischte, 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure enthaltende Diazofarbstoffe mittelst der im Hauptpatente genannten p-Diamine darstellbar sind, indem die Tetrazoverbindungen derselben sich zunächst mit 1 Mol. genannter Säure in alkalischer Lösung vereinigen lassen und die so entstehenden Zwischenkörper der weiteren Combination mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren fähig sind. Desgleichen lassen sich derartige gemischte Disazofarbstoffe der p-Phenylendiaminreihe darstellen, indem man die Azofarbstoffe des Typus



$$H_2N-C_6H_4-N{=}N-X$$
(X = Amin oder Phenol)

diazotirt und auf die α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

Auf diese Weise gelangt man zu einer grossen Zahl in ihren Nuancen von Violett bis Grünblau variirender Farbstoffe, die sich durch vortreffliche Affinität zur Pflanzenfaser und vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen und wie diejenigen des Hauptpatentes einer weiteren Diazotirung und Combination auf der Faser mit Aminen und Phenolen fähig sind.

Beispiel I.

Farbstoff aus 1 Mol. Tolidin, 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure.

21,2 kg Tolidin (bezw. 24.4 kg Dianisidin) werden in bekannter Weise diazotirt, die Reactionslösung mit einer kalten verdünnten Sodalösung alkalisch gemacht und dann sofort mit einer gleichfalls sodaalkalischen Lösung von 24 kg α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure versetzt. Die Bildung des in Form eines schwärzlichen Niederschlages sich abscheidenden Zwischenkörpers ist binnen Kurzem beendet. Zu der so erhaltenen Suspension setzt man nach kurzem Stehen eine Lösung von 25 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron und rührt 12 Stunden. Alsdann kocht man auf, salzt aus, presst und trocknet. Der mit Tolidin dargestellte Farbstoff färbt Baumwolle direct blauviolett. Er löst sich in Wasser mit blauvioletter Farbe; auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht ein blauvioletter Niederschlag; Zusatz von wenig Alkali verändert die Farbe der wässerigen Lösung nicht, viel Alkali macht sie etwas röther. Die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rein blau. Der entsprechende Dianisidinfarbstoff färbt Baumwolle direct grünblau; er löst sich in Wasser mit rein blauer Farbe; auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht ein rothvioletter Niederschlag; Zusatz von wenig Alkali verändert nicht, viel Alkali färbt röther; in concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blaugrüner Farbe.

Aehnliche Farbstoffe erhält man aus Benzidin, 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (violett), α-Naphtylamin (violett), m-Toluylendiamin (braunviolett), $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin

(violett), β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°, blau), sowie aus Tolidin oder Dianisidin, 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (blau bezw. grünblau).

Beispiel II.

Farbstoff aus 1 Mol. Amidobenzol-azo-α_1-naphtylamin und 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

26,5 kg p-Amidobenzol-azo-α_1-naphtylamin, $NH_2—C_6H_4—N{=}N—C_{10}H_6.NH_2$, werden nach dem Verfahren des Patentes Nr. 72394 mit ca. 1000 Liter kalten Wassers, 1000 kg Eis und 100 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1,15) angerührt und mit einer ca. 10 proc. Lösung von 6,9 Nitrit diazotirt. Die erhaltene hellgelbrothe, eiskalt gehaltene Diazolösung versetzt man rasch mit einer eiskalten Sodalösung bis zur alkalischen Reaction und fügt sofort eine gleichfalls sodaalkalische Lösung von 24 kg α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure zu. Nach kurzem Rühren salzt man aus, presst und trocknet.

Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlich blau. Er ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser mit graublauer Farbe; auf Alkalizusatz erfolgt reichlichere Lösung mit blauer Farbe; Säurezusatz giebt eine violette Fällung, in concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden p-Diamine statt nach Anspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 75327 auf 2 Mol. der genannten Säure hier auf 1 Mol. derselben in alkalischer Lösung und dann auf 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols einwirken lässt.
2. Diejenige Abänderung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, nach welcher man zur Darstellung der entsprechenden p-Phenylendiaminfarbstoffe 1 Mol. der Diazoverbindung eines p-Phenylendiamin-azo-Farbstoffs von der Formel $NH_2—C_6H_4—N{=}N—X$ auf 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.
3. Die besonderen Ausführungsformen des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tolidin oder Dianisidin mit 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure mit alkalischer Lösung und sodann mit 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure combinirt.
4. Die besondere Ausführungsform des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, nach welcher man 1 Mol. der Diazoverbindung von Amidobenzol-azo-α-naphtylamin nach dem Verfahren des Patentes Nr. 72394 auf 1 Mol. der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

Nr. 82597. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer blauer bis grünblauer Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 17. December 1891.

In der Patentschrift Nr. 57912 sind blaue bis grünblaue (indigoblaue) Azofarbstoffe beschrieben, welche man erhält, wenn die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl bezw. Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. α-Naphtylamin gebildeten sogen. Zwischenproducte weiter diazotirt und mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (2 Mol.) gekuppelt werden.

Verwendet man an Stelle der letztgenannten Säure die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, so gelangt man ebenfalls zu werthvollen Farbstoffen, die durch ihre grünen Nuancen charakteristisch sind.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe verfährt man z. B. folgendermaassen: Die aus 18,4 kg Benzidin (1 Mol.) oder der entsprechenden Menge eines seiner Salze in üblicher Weise mittelst 14 kg Nitrit erhaltene Tetrazolösung wird unter Umrühren in eine schwach salzsaure Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin (1 Mol.) einfliessen gelassen. Innerhalb ca. 24 Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes beendigt. Hierauf wird eine wässerige Auflösung von 7 kg Nitrit in ca. 35 Liter Wasser und die erforderliche Menge Salzsäure hinzugesetzt. Wenn die Diazotirung beendigt ist, filtrirt man zweckmässig und lässt die klare Diazolösung in eine mit überschüssiger Soda versetzte wässerige Auflösung von 73 kg $\alpha_1 \alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosaurem Natron (2 Mol.) einlaufen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt momentan und ist nach ca. 24 Stunden beendigt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade schwarzblau.

Wenn man in obigem Beispiele an Stelle von Tetrazodiphenyl die nachstehenden Tetrazoverbindungen: Tetrazophenyltolyl, Tetrazoditolyl, Tetrazoäthoxydiphenyl, Tetrazoäthoxyphenyltolyl und Tetrazodiphenoläther verwendet, so gelangt man zu grünlich- bis grünblauen Nuancen.

Die mittelst der genannten Producte erzielten Färbungen sind licht- und walkecht.

Die auf diese Weise erhältlichen Farbstoffe sind gemäss ihrer Bildungsweise verschieden von denjenigen des Patentes Nr. 70201. Nach dem daselbst beschriebenen Verfahren (Anspruch 2.) werden Diazofarbstoffe dargestellt durch Combination des Zwischenproductes aus der Tetrazoverbindung des Tolidins und 1 Mol. α- oder β-Naphtylamin mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, während hier Trisazo-

farbstoffe gebildet werden unter Verwendung des weiter diazotirten Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. α-Naphtylamin durch Kuppelung desselben mit 2 Mol. der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man 2 Mol. der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure auf die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl bezw. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. α-Naphtylamin gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 39096 entstehenden Zwischenproducte nach dem Weiterdiazotiren der letzteren einwirken lässt.

Nr. 82626. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen mittelst p-Amidobenzylamin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 26. November 1893.

In der Patentschrift Nr. 70678 sind basische Azofarbstoffe beschrieben, deren Basicität durch die Anwesenheit von Dialkylamidogruppen in der Seitenkette bedingt wird und die durch Combiniren von Diazobenzyldialkylaminen mit Phenolen oder Aminen gewonnen werden.

Die so erhaltenen basischen Farbstoffe bilden mit Säuren in Wasser lösliche gefärbte Salze, welche dieselbe Färbung wie die basischen Producte aufweisen.

In dem obigen Patente ist betont, dass die Gleichheit in der Färbung der basischen Producte und der Salze und somit die Säureempfindlichkeit der basischen Farbstoffe jenes Patentes durch die Anwesenheit einer tertiären Amidogruppe in der Seitenkette der betreffenden basischen Azofarbstoffe veranlasst ist.

Das vorliegende Verfahren hat die Darstellung von Farbstoffen aus Amidobenzylaminen, welche keine Alkylgruppe in der Amidogruppe enthalten, zum Gegenstande.

Bei Benutzung von Amidobenzylaminen mit primären Amidogruppen sowohl im Kern als in der Seitenkette war es fraglich, ob bei der Diazotirung nicht beide Amidogruppen verändert würden.

Es hat sich nun gezeigt, dass das p-Amidobenzylamin sich glatt diazotiren lässt. Die aus dieser Diazoverbindung mit Phenolen und Aminen erhaltenen Azofarbstoffe bilden in Wasser leicht lösliche Salze, welche sich auf tannirter Pflanzenfaser in wasch-, licht- und seifenechten Tönen befestigen lassen.

Beispiele:

1. 12,2 kg p-Amidobenzylamin werden in 36 kg 20 proc. Salzsäure gelöst und unter Eiszusatz mit einer concentrirten Lösung von 7 kg

Nitrit in die Diazoverbindung übergeführt. Hierauf wird in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 17 kg β-Naphtolnatrium eingegossen. Die Farbstoffbase scheidet sich sofort in orangerothen Flocken aus, die abfiltrirt und gut ausgewaschen werden. Der Rückstand wird dann mit 1500 Liter Wasser angeschlämmt und durch Zusatz von 18 kg 20 proc. Salzsäure in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff das salzsaure Salz des exo-Amidotoluolazo-β-naphtols aus. Derselbe wird abfiltrirt, getrocknet und gepulvert. Er bildet ein in Wasser leicht lösliches orangefarbenes Pulver, das auf tannirter Baumwolle in sehr säure-, wasch- und lichtechten Orangetönen färbt. Ein etwas gelbstichigerer Farbstoff wird beim Ersatz des β-Naphtols in obigem Beispiele durch Resorcin erhalten.

2. Die nach Beispiel 1. erhaltene Diazolösung wird in eine mit 50 kg Natriumacetat versetzte Auflösung von 18,1 kg salzsaurem m-Phenylendiamin eingegossen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und wird durch Erwärmen beendet. Alsdann wird Kochsalz zugefügt und der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Er färbt tannirte Baumwolle in schönen orangegelben Tönen an.

3. Ersetzt man im Beispiel 2. das m-Phenylendiamin durch 18 kg β-Naphtylaminchlorhydrat, so erhält man ein Orange.

4. Bei Ersatz des Phenylendiamins durch 18,8 kg salzsauren Amido-p-kresoläther gelangt man zu einem orangerothen Farbstoff.

5. Verwendet man im Beispiel 1. für das β-Naphtolnatrium eine Lösung von 15,9 kg α_1-Amido-β_4-naphtol in verdünnter Natronlauge, so resultirt ein braunvioletter basischer Farbstoff.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent Nr. 70678 geschützten Verfahrens zur Herstellung einfacher basischer säureechter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der Diazoverbindung des dialkylirten p-Amidobenzylamins hier die Diazoverbindung des p-Amidobenzylamins auf Phenole, Amine, Diamine, Amidophenole, Amidophenoläther der Benzol- oder Naphtalinreihe einwirken lässt.

Nr. 82674. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Azofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 71198 vom 12. Juni 1890.

Vom 2. Mai 1893.

In weiterer Ausarbeitung des Patentes Nr. 71198 wurde gefunden, dass man ebenfalls schwarz bis rothbraun färbende Wollfarbstoffe erhält, wenn man an Stelle der im Patente Nr. 71198 genannten Amidosulfosäuren die unten bezeichneten Amidosulfosäuren combinirt, weiter diazotirt und mit Chromotropsäure kuppelt.

Die betreffenden Amidosäuren sind folgende:

Naphthionsäure,
Naphtalidinsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure des Patentes Nr. 56563,
α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 56563,
Brönner'sche Säure,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (sogenannte F-Säure),
α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \beta_4$-trisulfosäure,
Amidonaphtolmonosulfosäure R des Patentes Nr. 53076,
Amidonaphtolmonosulfosäure G des Patentes Nr. 53076,
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023,
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 69722.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von neuen, Wolle schwarz bis rothbraun färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente Nr. 71198 genannten Amidosulfosäuren nachbenannte Amidosulfosäuren treten lässt, diese mit α-Naphtylamin zu Amidoazosulfosäure vereinigt, dieselben diazotirt und mit Chromotropsäure combinirt.

Die angewendeten Amidosäuren sind folgende:

Naphthionsäure,
Naphtalidinsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure des Patentes Nr. 56563,
α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 56563,
Brönner'sche Säure,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (sogenannte F-Säure),
α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \beta_4$-trisulfosäure,
Amidonaphtolmonosulfosäure R des Patentes Nr. 53076,
Amidonaphtolmonosulfosäure G des Patentes Nr. 53076,
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023,
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 69722.

Nr. 82694. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Achter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 7. März 1893.

An Stelle der im Hauptpatente besonders aufgeführten Paradiamine kann auch das p-Diamidodiphenylamin verwendet werden. Die Tetrazoverbindung dieser Base verbindet sich mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu einem blauschwarzen, in saurer oder neutraler Lösung zu einem rothvioletten Farbstoff. Mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure bildet sie Zwischenkörper, die mit

Aminen und Phenolen in der früher beschriebenen Weise combinirt werden können. Das Herstellungsverfahren ist dem früher beschriebenen analog. In ihren Eigenschaften gleichen die Farbstoffe aus Tetrazodiphenylamin durchaus den Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl; ihre Nuance ist etwas bläulicher.

Beispiel I.

30 kg p-Diamidodiphenylaminsulfat werden in 400 Liter Wasser und 40 kg Salzsäure vertheilt und bei 0° mit 14 kg Nitrit diazotirt. Die Tetrazoverbindung, welche gelb gefärbt und leicht löslich ist, wird in die mit überschüssiger Soda alkalisch gehaltene Lösung von 60 kg γ-Amidonaphtolsulfonat in 1000 Liter Wasser eingetragen. Es scheidet sich zunächst ein dunkelvioletter Niederschlag aus, dessen Farbe nach 12 Stunden in dunkelblau übergeht. Es wird alsdann auf circa 80° C. angewärmt und der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Beispiel II.

Die wie in Beispiel I. hergestellte Tetrazoverbindung aus 30 kg Diamidodiphenylaminsulfat wird zu einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten, schwach sauren Lösung von 80 kg γ-Amidonaphtolsulfonat hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird auf 80° C. angewärmt, sodann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff mit Soda ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett.

Beispiel III.

Die Tetrazoverbindung aus 30 kg Diamidodiphenylamin wird in eine mit Eis gekühlte Lösung von 70 kg Soda in 800 Liter Wasser eingetragen und unmittelbar darauf eine Lösung von 25 kg γ-Amidonaphtolsulfonat hinzugegeben. Der Zwischenkörper scheidet sich als dunkel gefärbter Niederschlag aus. Man setzt dann eine Lösung von 40 kg Amidonaphtoldisulfosäure H ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) hinzu. Nach 24 Stunden wird auf 80° C. angewärmt und aus der schwarzblauen Lösung der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlichblau.

Beispiel IV.

Die Tetrazoverbindung aus 30 kg Diamidodiphenylamin wird mit einer neutralen Lösung von 25 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtolsulfonat vermischt und die Mischung in eine Lösung von 70 kg Soda eingetragen. Dem roth gefärbten Zwischenkörper setzt man eine Lösung von 30 kg γ-Amidonaphtolsulfonat zu. Nach 14 Stunden wird angewärmt und ausgesalzen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle röthlich dunkelblau.

In analoger Weise werden die gemischten Combinationen mit Naphtylaminsulfosäuren, m-Phenylendiaminsulfosäuren, m-Phenylendiamin etc. hergestellt.

Die Disazofarbstoffe aus p-Diamidodiphenylamin sind durchweg

leichter löslich und etwas blauer im Ton, als die entsprechenden Benzidinderivate. Wodurch sie jedoch namentlich ausgezeichnet sind, ist ihr Verhalten beim Diazotiren und Entwickeln auf der Faser. Hierbei scheint die salpetrige Säure nicht nur die Amidogruppe der γ-Amidonaphtolsulfosäure, sondern auch die Imidgruppe des Diphenylaminrestes anzugreifen. Die Waschechtheit jener Entwickelung ist eine vollkommene und ihre Luft- und Lichtechtheit ist besser als die des entwickelten Diaminschwarz. Weiter ist für diese Farbstoffe charakteristisch ihre Fähigkeit, sich beim Behandeln mit Oxydationsmitteln auf der Faser dunkler zu färben.

Da nun die Disazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure bekanntlich vielfach zum Grundiren von Anilinschwarz verwendet werden, so ist jene Eigenschaft von wesentlichem Vortheil.

Die Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Der Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenylamin, 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol.:

γ-Amidonaphtolsulfosäure	schwarzblau.
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure	blau,
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	rothblau,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure	graublau.
m-Phenylendiamin	schwarz,
m-Toluylendiamin	schwarz,
$\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	violettschwarz,
$\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	violettschwarz,
γ-Amidonaphtolsulfosäure in saurer Lösung combinirt	rothblau.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem im Patent Nr. 55648 geschützten Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle von Tetrazodiphenyl etc. hier das Tetrazodiphenylamin mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer oder in saurer (bezw. neutraler) Lösung verbunden wird.
2. Neuerung in dem durch Patent Nr. 55648 und dessen Zusätzen geschützten Verfahren zur Herstellung von gemischten Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle von Tetrazodiphenyl etc. hier das Tetrazodiphenylamin mit einer Azogruppe an γ-Amidonaphtolsulfosäure (in alkalischer Lösung) und mit der anderen Azogruppe an $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$-Amidonaphtoldisulfosäure (H) in alkalischer Lösung, $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtolsulfosäure, Dioxynaphtalinsulfosäure S, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, $\alpha_1 \beta_3$-, $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure bindet.

Nr. 82724. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe mittelst $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamin-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 79780 vom 11. Februar 1894.

Vom 7. November 1894.

Bei weiterer Ausbildung des in den Patenten Nr. 79780 und Nr. 80070 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass sich ein werthvoller gemischter Farbstoff herstellen lässt, wenn das aus p-Diamin und $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure erhaltene Zwischenproduct mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure combinirt wird.

Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett; wird die mittelst dieses Farbstoffes gefärbte Waare in schwach saurem Bade mit Nitrit behandelt und darauf hin in einer Lösung von m-Toluylendiamin entwickelt, so entsteht ein schönes, sehr volles und echtes Braun.

Die Herstellung des Farbstoffes geschieht beispielsweise wie folgt:

Das aus 18,4 kg Benzidin in bekannter Weise erhaltene Tetrazodiphenylsalz wird in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat mit 32 kg Naphtylendiaminsulfosäure combinirt. Sobald das Zwischenproduct fertig gebildet ist, lässt man dasselbe in eine durch überschüssige Soda stets alkalisch gehaltene Lösung von 26,1 kg $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-monosulfosaurem Natrium einlaufen; man lässt längere Zeit rühren, wärmt denn auf und salzt den Farbstoff aus.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsform des in Anspruch 1. des Patentes Nr. 80070 geschützten Verfahrens die Herstellung eines gemischten Tetrazofarbstoffes, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure entstehende Zwischenproduct mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure combinirt.

Nr. 82774. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 2. Juli 1893.

In der Patentschrift Nr. 40893 ist zuerst gezeigt, dass sich Dioxynaphtalinsulfosäuren, speciell diejenige Dioxynaphtalindisulfosäure, welche durch Erhitzen von Naphtalin mit starker rauchender Schwefel-

säure auf über 150° und darauf folgendes Verschmelzen der so gebildeten Naphtalintetrasulfosäure gewonnen wird, ausser mit 1 Mol. einer Diazoverbindung auch mit 2 Mol. von Diazoverbindungen zu vereinigen vermögen.

Die Darstellung analoger Farbstoffe aus 2 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure ist in der Patentschrift Nr. 59161 beschrieben. Aehnliche Farbstoffe werden nach dem Verfahren des Zusatzpatentes Nr. 73170 aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S gewonnen.

Nach dem Verfahren des obigen Patentes Nr. 40893 resultiren Disazofarbstoffe, welche schon deshalb weniger Werth besitzen, als sie Farbstoffgemenge darstellen, da die ihnen zu Grunde liegende Dioxynaphtalindisulfosäure nach den neueren Untersuchungen aus einem Gemische zweier isomerer Säuren besteht.

Die nach dem Verfahren der oben genannten Patente Nr. 59161 bezw. 73170 gewonnenen Farbstoffe liefern auf gewöhnlicher Wolle andere Nuancen als auf chromirter Wolle, und ihre Walkechtheit, von welcher die betreffenden Patentschriften nichts erwähnen, ist sowohl auf gewöhnlicher als auch auf chromirter Wolle relativ gering.

Es wurde nun weiter gefunden, dass die $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure gleichfalls die Fähigkeit besitzt, sich mit 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen zu vereinigen, wobei Farbstoffe entstehen, welche den Farbstoffen der Patente Nr. 59161 und 73170 insofern überlegen sind, als sie auf gewöhnlicher und chromirter Wolle die gleichen, und zwar vorwiegend braune Nuancen liefern und hinsichtlich ihrer Walkechtheit allen Anforderungen genügen.

Wegen dieser Eigenschaften sind die neuen Farbstoffe einer allgemeinen Verwendbarkeit fähig, besonders wenn es sich um die Herstellung echter Färbungen handelt und ein nachträgliches Chromiren erforderlich ist, da, wie bereits erwähnt, im letzteren Falle die ursprüngliche Nuance nicht verändert wird.

Die Darstellung dieser neuen Farbstoffe, welche entweder aus 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder aus je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen gewonnen werden, lässt sich vortheilhaft in der Weise ausführen, dass man 2 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure zweckmässig in alkalischer Lösung einwirken lässt, oder dass man zunächst 1 Mol. der letztgenannten Säure mit 1 Mol. einer Diazoverbindung am besten in schwach essigsaurer Lösung kuppelt und nach dem Alkalischmachen 1 Mol. einer anderen Diazoverbindung zur Einwirkung gelangen lässt. Gerade diese letzteren sogenannten gemischten Disazofarbstoffe sind nach den angestellten Untersuchungen von besonderer technischer Bedeutung.

Beispiele:

I. Farbstoff aus 2 Mol. Anilin + 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Dioxy-naphtalin-β_3-monosulfosäure.

Die aus 18,6 kg Anilin erhaltene Diazobenzollösung lässt man in eine alkalische Lösung von 27 kg des Natronsalzes der $\beta_1\beta_2$-Dioxy-naphtalin-β_3-monosulfosäure einfliessen. Der schwer lösliche Farbstoff fällt sofort aus.

Er färbt chromgebeizte Wolle in walkechten braunschwarzen bis schwarzen Nuancen an.

Verwendet man in vorstehendem Beispiele an Stelle von Anilin die homologen oder analogen Amine der Benzol- oder Naphtalinreihe, so resultiren ähnliche Farbstoffe. Man kann auch die Diazoproducte zweier verschiedener Amine zur Einwirkung gelangen lassen, wobei gleichfalls braune, braunschwarze bis schwarze Farbstoffe erhalten werden.

Die Anwendung der Diazoverbindungen von substituirten Aminen der Benzol- und Naphtalinreihe ist in nachstehenden Beispielen II. bis VII. beschrieben.

II. Farbstoff aus gleichen Molecülen p-Sulfanilsäure, p-Nitranilin + $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure.

Die aus 17,3 kg p-Sulfanilsäure erhaltene Diazoverbindung wird in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 27 kg des Natronsalzes der $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure eingetragen. Nach beendeter Kuppelung wird alkalisch gemacht und hierauf eine aus 13,8 kg p-Nitranilin dargestellte Diazonitrobenzollösung hinzugegeben. Der Farbstoff fällt aus und wird nach bekannten Methoden isolirt.

Er färbt chromgebeizte Wolle echt braun.

III. Farbstoff aus gleichen Molecülen α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α-Naphtylamin + $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure.

22 kg Naphthionsäure werden in bekannter Weise diazotirt. Die so entstandene Diazoverbindung wird in essigsaurer Lösung mit 27 kg von $\beta_1\beta_2$-dioxynaphtalin-β_3-monosulfosaurem Natron gekuppelt. Nach dem Alkalischmachen wird eine aus 14,3 kg α-Naphtylamin gewonnene Diazonaphtalinlösung zugegeben.

Der Disazofarbstoff fällt als schwarzer Niederschlag aus und wird durch Abfiltriren und Trocknen isolirt.

Der so erhaltene Farbstoff färbt gewöhnliche und chromirte Wolle in grünen, walkechten Tönen an, während das obige aus 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure und 1 Mol. der Dioxynaphtalinsulfosäure erhaltene Zwischenproduct auf chromgebeizter Wolle braunviolette, in der Walke nach Gelbbraun umschlagende Nuancen liefert.

IV. Farbstoff aus je 1 Mol. p-Amidophenol, Anilin und $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure.

10,9 kg p-Amidophenol werden in üblicher Weise mittelst 7 kg Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Diazoverbindung wird in eine mit Essigsäure versetzte wässerige Auflösung von 26,2 kg des Natronsalzes der $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure eingetragen. Die Kuppelung, welche sofort beginnt, ist nach einiger Zeit beendet. Nun wird mittelst Soda oder Natronlauge alkalisch gemacht und eine aus 9,3 kg Anilin bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid hinzugegeben. Sobald die Farbstoffbildung beendigt ist, wird der Farbstoff mittelst Kochsalz vollständig ausgefällt und in bekannter Weise durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt.

Derselbe erzeugt auf chromgebeizter Wolle rothbraune Töne.

V. Farbstoff aus je 1 Mol. o-Anisidin, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure und $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure.

Zu einer mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung von 26,2 kg $\beta_1\beta_2$-dioxynaphtalin-β_3-monosulfosaurem Natron wird die aus 12,3 kg o-Anisidin hergestellte Diazoanisollösung hinzugefügt. Sobald die Kuppelung beendigt ist, wird durch Zusatz von Soda oder Natronlauge alkalisch gemacht und hierauf die durch Diazotiren von 22,3 kg β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure erhaltene Diazoverbindung nachgefügt.

Der Farbstoff wird durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt chromirte Wolle grauschwarz.

VI. Farbstoff aus gleichen Molecülen Amidoazobenzolmonosulfosäure, m-Nitranilin und $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure.

Die aus 29,9 kg amidoazobenzolmonosulfosaurem Natron bereitete Diazoazobenzolmonosulfosäure lässt man in eine mit Essigsäure versetzte Lösung von 26,2 kg $\beta_1\beta_2$-dioxynaphtalin-β_3-monosulfosaurem Natron einlaufen. Die Kuppelung ist in kurzer Zeit beendigt. Nach dem Alkalischmachen mittelst Soda oder Natronlauge wird eine aus 13,8 kg m-Nitranilin hergestellte Lösung von m-Diazonitrobenzol hinzugefügt.

Der fertige Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Auf chromgebeizter Wolle liefert derselbe röthlichbraune Nuancen.

VII. Farbstoff aus gleichen Molecülen p-Amidophenoldisulfosäure, p-Nitranilin und $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure.

31,5 kg p-amidophenoldisulfosaures Natron werden mittelst 7 kg Nitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung von Diazophenoldisulfosäure wird in eine mit Essigsäure versetzte Lösung von 26,2 kg

$\beta_1\beta_2$-dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron eingetragen. Sobald die Kuppelung beendigt ist, wird alkalisch gemacht und dann die 13,8 kg p-Nitranilin entsprechende Lösung von p-Diazonitrobenzol hinzugefügt. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendigt. Der Farbstoff wird durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt.

Derselbe erzeugt auf chromgebeizter Wolle graustichig-braune Nuancen.

In analoger Weise, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, werden die übrigen Beispiele gewonnen, wenn man an Stelle der dort benutzten Diazoverbindungen 2 Mol. derselben Diazoverbindungen oder je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen aus substituirten Aminen, wie Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe bezw. aus Sulfo- oder Carbonsäuren von Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe verwendet und dieselben mit 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure combinirt.

In der nachfolgenden Tabelle sind diejenigen Nuancen zusammengestellt, welche von typischen Vertretern der nach obigem Verfahren erhältlichen Disazofarbstoffe auf chromgebeizter Wolle in schwächeren Ausfärbungen erzeugt werden.

Farbstoff aus: 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure +		
	2 Mol. diazot. Anilin	braunschwarz,
	2 „ „ p-Nitranilin	braun,
	1 „ „ Anilin und 1 Mol. diazot. p-Amidosalicylsäure . . .	blauschwarz,
	1 „ „ m-Amidobenzoësäure u. 1 Mol. diazot. p-Toluidin	braunschwarz,
	1 „ „ p-Sulfanilsäure und 1 Mol. diazot. p-Nitranilin . . .	braun,
	1 „ „ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure und 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin	grün,
	1 „ „ β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure und 1 Mol. diazot. β-Naphtylamin	grünschwarz,
	1 „ „ p-Amidophenol und 1 Mol. diazot. Anilin	rothbraun,
	1 „ „ o-Anisidin und 1 Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure	grauschwarz,
	1 „ „ Amidoazobenzolmonosulfosäure und 1 Mol. diazot. m-Nitranilin	röthlich braun,
	1 „ „ p-Amidophenoldisulfosäure u. 1 Mol. diazot. p-Nitranilin .	graustichig braun.

Bei Anwendung concentrirterer Färbebäder erhält man im Allgemeinen braunschwarze, grünschwarze bis reinschwarze Nuancen.

Die vermittelst dieser neuen Farbstoffe erzeugten Nuancen sind durch ihre Echtheit gegen die Walke und gegen Alkalien besonders ausgezeichnet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung walkechter und alkalischer Disazofarbstoffe für Wolle aus $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure, darin bestehend, dass man 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen mit 1 Mol. der oben genannten $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure combinirt, wobei die aus Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. die aus Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten darstellbaren Diazoproducte zur Verwendung gelangen.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure und
   a) 2 Mol. diazot. Anilin,
   b) 2 „ „ p-Nitranilin,
   c) 1 „ „ Anilin und 1 Mol. diazot. p-Amidosalicylsäure,
   d) 1 „ „ m-Amidobenzoësäure und 1 Mol. diazot. p-Toluidin,
   e) 1 „ „ p-Sulfanilsäure und 1 Mol. diazot. p-Nitranilin.
   f) 1 „ „ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure und 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin,
   g) 1 „ „ β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure und 1 Mol. diazot. β-Naphtylamin,
   h) 1 „ „ p-Amidophenol und 1 Mol. diazot. Anilin,
   i) 1 „ „ o-Anisidin und 1 Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure,
   k) 1 „ „ Amidoazobenzolmonosulfosäure und 1 Mol. diazot. m-Nitranilin bezw.
   l) 1 „ „ p-Amidophenoldisulfosäure und 1 Mol. diazot. p-Nitranilin.

Nr. 82820. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Dianisidin bezw. Anilin und Dianisidin.

L. Durand, Huguenin u. Cie. in Hüningen i. E.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 73123 vom 29. Januar 1893.

Vom 23. März 1894.

In der Patentschrift Nr. 71377 ist gezeigt, dass die Tetrazoverbindungen der Condensationsproducte aus Formaldehyd einerseits und

Benzidin, Tolidin oder Dianisidin andererseits, im Verhältniss gleicher Molecüle z. B. mit Naphtylaminsulfosäuren zusammengebracht, unlösliche Zwischenproducte bilden, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten. Im Verlauf weiterer Untersuchungen wurde gefunden, dass auch die unsymmetrisch constituirten Basen der Patentschrift Nr. 72431 analoge unlösliche Zwischenproducte bilden, die sich mit einem zweiten Molecül eines Amins oder eines Phenols oder deren Sulfosäuren vereinigen lassen. Bei Anwendung der unsymmetrischen Basen ist jedoch die Reihenfolge der Combinationen nicht gleichgültig; es entstehen jeweils zwei isomere Farbstoffe, die in ihren Nuancen oft beträchtlich von einander abweichen. Aus der grossen Zahl der auf diese Weise erhaltenen gemischten Azofarbstoffe werden als Beispiele folgende technisch wichtige Farbstoffe angeführt:

I. Farbstoff aus Formaldehyd-Dianisidin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure und $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure.

5 kg des Condensationsproductes aus Formaldehyd und Dianisidin werden mit Hülfe von 7 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Nitrit in bekannter Weise diazotirt. Die Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine Lösung von 2,5 kg naphthionsaurem Natron und 4 kg essigsaurem Natron unter Umrühren einfliessen. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des oben erwähnten Zwischenproductes, eines schwarzbraunen Niederschlages, beendet.

Lässt man nun in die Reactionsmasse eine Lösung von 2,5 kg naphtolsulfosaurem Natron und 5 kg kohlensaurem Natron einfliessen, so bildet sich ein gemischter Disazofarbstoff. Nach 12 stündigem Stehen wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; der neue Farbstoff stellt alsdann ein schwarzbraunes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade violett anfärbt. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blaugrau.

II. Farbstoff aus Formaldehyd-Dianisidin und -Anilin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure als erste Componente und $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure als zweite Componente.

Ersetzt man im vorangehenden Beispiel die 5 kg Formaldehyd-Dianisidin durch 3,5 kg Formaldehyd-Dianisidin-Anilin, so erhält man einen neuen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle in blauvioletter Nuance anfärbt und dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure grauviolett ist.

III. Farbstoff aus Formaldehyd-Dianisidin und -Anilin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure als erste Componente und $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylamin als zweite Componente.

Die aus 3,5 kg Formaldehyd-Dianisidin-Anilin, 7 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Nitrit erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 2,5 kg naphtolsulfosaurem Natron und 5 kg kohlen-

saurem Natron einfliessen. In das nach kurzer Zeit gebildete, einen schwarzbraunen Niederschlag darstellende Zwischenproduct wird eine Lösung von 2,5 kg naphthionsaurem Natron eingetragen. Nach 12-stündigem Stehen ist die Bildung des gemischten Disazofarbstoffes beendet; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet und stellt alsdann ein schwarzbraunes, metallisch glänzendes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade rothviolett anfärbt. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist grauviolett.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem durch das Patent Nr. 73123 geschützten Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der in den Patenten Nr. 66737, Nr. 68920 und Nr. 72431 beschriebenen Basen — anstatt mit zwei gleichen Molecülen Naphtylaminsulfosäuren bezw. Naphtolsulfosäuren — mit 1 Mol. Naphtylaminsulfosäuren und 1 Mol. Naphtolsulfosäuren combinirt wird.
2. Darstellung eines violetten substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patent Nr. 68920 beschriebenen Condensationsproductes aus Dianisidin und Formaldehyd, mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure und mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure.
3. Darstellung eines blauvioletten substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patent Nr. 72431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure zu einem Zwischenproduct, das nachher mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure combinirt wird.
4. Darstellung eines rothvioletten substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patent Nr. 72431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure zu einem Zwischenproduct, das nachher mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure combinirt wird.

Nr. 82966. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 25. Februar 1893.

Die Erfindung betrifft die Darstellung direct färbender Disazofarbstoffe unter Anwendung derjenigen $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure,

welche erhalten wird, indem man in die in der Patentschrift Nr. 40571 erwähnte α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure eine weitere Sulfogruppe einführt und das erhaltene Sulfurirungsproduct alsdann mit Alkalien verschmilzt, und welche als eine $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure anzusehen ist. (Französische Patentschrift Nr. 228397, englische Patentschrift Nr. 2984/93, vergl. auch Moniteur scientifique 1893, Choix de brevets, S. 300.)

Gewisse gemischte Farbstoffe aus einer mit der eben erwähnten isomeren Säure, nämlich der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, welche ungebeizte Baumwolle mit gedeckter blauschwarzer Nuance färben, sind bereits bekannt geworden. (Vergl. Moniteur scientifique, Choix de brevets 1893, S. 14.)

Die Farbstoffe aus der in dem beanspruchten Verfahren zur Verwendung gelangenden Säure zeichnen sich nun vor ähnlichen Producten des Handels und speciell vor den entsprechenden Combinationsproducten aus der vorgenannten isomeren Säure durch grössere Reinheit der Nuance aus; sie besitzen überdies eine ziemliche Beständigkeit gegen Luft, Licht, Säure und Alkalien.

Beispiel: 21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt, welche man alsdann in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 66 kg Amidonaphtoldisulfosäure einlaufen lässt. Es bildet sich zuerst ein blauschwarzer Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit zum Theil mit blauer Farbe löst. Nach ca. 12stündigem Stehen unter Rühren wärmt man an und fällt den Farbstoff mittelst Kochsalz völlig aus. Derselbe färbt Baumwolle im Salz- oder Seifenbade rein blau.

Ersetzt man das Tolidin durch die äquivalente Menge Dianisidin oder Diphenetidin, so entstehen Farbstoffe von wesentlich grünstichigerer Nuance, während der unter Anwendung von Benzidin gebildete Farbstoff einen blauvioletten Ton besitzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 2 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure combinirt.
2. Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Benzidins, Tolidins, Dianisidins oder Diphenetidins mit 2 Mol. der $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure combinirt.

Nr. 83010. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser vermittelst der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 81791 vom 17. December 1893.

Vom 22. Mai 1894.

Ersetzt man die im Verfahren des Hauptpatentes Nr. 81791 genannten Salze der Nitrosamine primärer Basen durch diejenigen des β-Naphtylnitrosamins oder die aus der Tetrazoverbindung des o-Dianisidins dargestellten Salze des o-Dimethoxydiphenylnitrosamins, so entstehen gleichfalls Farbstoffe.

Als Beispiel führen wir an:

Blau aus o-Dimethoxydiphenyldinitrosamin.

25 Gewthle. des o-Dimethoxydiphenyldinitrosaminnatriums, in 750 Gewthln. Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 20 Gewthln. β-Naphtol, 5 Gewthln. Natronhydrat und 200 Gewthln. Wasser gemischt, durch diese Lösung wird der zu färbende Baumwollstoff passirt und unmittelbar darauf abgequetscht. Die Entwickelung des Farbstoffes beginnt, sobald der Stoff mit der Luft in Berührung kommt. Nach mehrstündigem Hängen und Trocknen wird gespült und geseift. Um die bei Anwendung des genannten Nitrosamins in Mischung mit β-Naphtol an der Luft äusserst schnell verlaufende Entwickelung zu verzögern, kann man der Farblösung Natronlauge oder Ammoniak zusetzen und im Uebrigen die in der Färberei zur Erhöhung der Lebhaftigkeit der Farben gebräuchlichen Mittel, wie z. B. Türkischrothöl, als Zusätze verwenden.

Wird an Stelle des obigen Nitrosamins das β-Naphtylnitrosaminnatrium mit β-Naphtolnatrium in molekularem Verhältniss in Lösung auf Baumwollstoff gebracht, so entsteht in Berührung mit der Luft ein schönes bläuliches Roth.

Patentanspruch: Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 81791 geschützten Verfahrens zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser, darin bestehend, dass man die Salze des β-Naphtylnitrosamins oder des o-Dimethoxydiphenylnitrosamins auf Stoff aufdruckt, welcher mit einem Färbesalz, z. B. β-Naphtolnatrium, präparirt ist, oder gleichzeitig mit einem Färbesalz aufdruckt und hierauf nach dem durch Anspruch 1. des genannten Patentes geschützten Verfahren weiter behandelt.

Nr. 83011. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. Januar 1892.

In der Patentschrift Nr. 75432 ist eine $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure beschrieben, die aus der Naphtalin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure durch Sulfirung, Nitrirung, Reduction und Alkalischmelze entsteht. Diese Säure liefert, mit Tetrazokörpern combinirt, werthvolle blaue Farbstoffe. Sie lässt sich zur Darstellung symmetrischer und gemischter Disazofarbstoffe verwenden. In ihrem allgemeinen Charakter stehen diese den Farbstoffen nahe, die aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) erhalten werden; sie sind leicht löslich, fixiren sich aber trotzdem sehr gut auf ungebeizter Baumwolle. Bemerkenswerth ist ihre Säurebeständigkeit.

Von den Farbstoffen aus der H-Säure sowohl, wie überhaupt von den entsprechenden Disazoderivaten der bekannten Amidonaphtolsulfosäuren unterscheiden sich die neuen Farbstoffe sehr wesentlich in ihrem Verhalten beim Diazotiren und Entwickeln auf der Faser. Die Entwickelungen zeigen durchweg tiefblaue Töne; während z. B. die Farbstoffe aus Tetrazokörpern und Amidonaphtoldisulfosäure H bei der Entwickelung mit β-Naphtol graue Töne liefern (siehe Patentschrift Nr. 75992), erhält man bei Einwirkung dieses Körpers auf die mit salpetriger Säure behandelten Färbungen der analogen neuen Farbstoffe indigoblaue Färbungen von vorzüglicher Lichtechtheit und absoluter Waschechtheit.

Das Verfahren der Herstellung der Farbstoffe ergiebt sich aus folgenden Beispielen:

18,4 kg Benzidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 65 kg $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure eingetragen. Nach einigen Stunden ist der gebildete Farbstoff als dunkelblau gefärbter Niederschlag ausgeschieden; oder

21,2 kg Tolidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese rasch mit der alkalischen Lösung von 32 kg $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure vermischt. Die Bildung des Zwischenkörpers findet augenblicklich statt. Man trägt dann eine Lösung von 23 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure ein. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt und abfiltrirt.

In analoger Weise werden andere Combinationen erhalten. Die Nuancen der technisch wichtigsten sind folgende:

1 Mol. Tetrazoverbindung von	verbunden mit	färbt ungebeizte Baumwolle
Benzidin . . .	2 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	dunkelblau
Tolidin	desgleichen	grünblau
Benzidin . . .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H	blau
Tolidin	desgleichen	grünblau
Benzidin . . .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$ disulfosäure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure	blauschwarz
Tolidin	desgleichen	schwarzblau
Benzidin . .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$ disulfosäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	violettblau
Tolidin	desgleichen	blau
Benzidin . . .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. Salicylsäure	braun
Tolidin	desgleichen	braun
Benzidin . . .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylamin	violett
Tolidin	desgleichen	violett
Benzidin . . .	1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin	braunviolett
Tolidin	desgleichen	braunviolett

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_2$-disulfosäure des Patentes Nr. 75432, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate der p-Diamine mit 2 Mol. dieser Säure oder mit 1 Mol. derselben und 1 Mol. eines Amins oder Phenols verbunden werden.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoderivate von Benzidin oder Tolidin combinirt wird mit:
   a) 2 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure,
   b) 1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure γ, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, Salicylsäure, α-Naphtylamin, m-Phenylendiamin.

Nr. 83015. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung brauner Polyazofarbstoffe aus Bismarckbraunsulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 7. October 1894.

Die Erfindung besteht in der Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Polyazofarbstoffe vom Typus:

Tetrazoverbindung der Naphtylendiamindisulfosäure	Bismarckbraunsulfosäure-Diazosulfosäure Bismarckbraunsulfosäure-Diazosulfosäure,

welche die Azogruppe —N=N— mindestens achtmal im Molecül enthalten.

Das neue Verfahren stützt sich auf die Thatsache, dass sich 2 Mol. Bismarckbraunsulfosäure des Patentes Nr. 51662 mit 1 Mol. diazotirter Diamido-β-naphtalindisulfosäure zu einem Farbstoff vereinigen lassen, der seinerseits noch mit 2 Mol. einer diazotirten aromatischen Amidosulfosäure combinirt werden kann.

Beispiel.

Farbstoff aus Diamido-β-naphtalindisulfosäure, Bismarckbraunsulfosäure und Naphthionsäure.

8 kg Diamido-β-naphtalindisulfosäure werden in 200 Liter Wasser suspendirt, mit 11 kg Salzsäure von 20° B. vermischt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit in 8 Liter Wasser diazotirt. Die so erhaltene Tetrazoverbindung lässt man unter Rühren in eine Lösung von 23,1 kg des nach dem Patente Nr. 51662, Beispiel II, aus 1 Mol. tetrazotirter Toluylendiaminsulfosäure:



$$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$$

und 2 Mol. m-Phenylendiamin erhaltenen Farbstoffes in 500 Liter Wasser und 20 kg Soda einfliessen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt sofort und ist nach 24 Stunden beendet. Hierauf lässt man die aus 12,3 kg naphthionsaurem Natron, 20 kg Salzsäure von 20° B., 3,5 kg Natriumnitrit und der nöthigen Menge Wasser erhaltene Diazonaphtalinsulfosäure einfliessen, kocht nach 24 Stunden auf und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe löst. Diese Färbung geht beim Verdünnen mit Wasser in Gelbbraun über. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade kräftig kastanienbraun; die Färbungen zeichnen sich durch bedeutende Seifenechtheit aus.

In obigem Verfahren lässt sich das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin, die Naphthionsäure durch andere Amidosulfosäuren, z. B. Sulfanilsäure, β-Naphtylaminsulfosäure etc., ersetzen.

Von den so erhaltenen Farbstoffen färbt derjenige aus

Diamidosäure	+ 2BBS + 2 Diazosulfanilsäure .	kastanienbraun,
„	+ 2BBS + 2 Diazo-β-naphtylaminsulfosäure	gelblichbraun,
„	+ 2BBS + 2 Diazo-amidoazobenzolsulfosäure	rothbraun,
„	+ 2BBST + 2 Diazonaphthionsäure	gelbbraun.

(BBS bedeutet die Combination von Toluylendiaminsulfosäure mit 2 Mol. m-Phenylendiamin; BBST diejenige mit 2 Mol. m-Toluylendiamin.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass 2 Mol. der aus der Toluylendiaminsulfosäure:



$$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$$

nach dem Patente Nr. 51662 dargestellten Bismarckbraunsulfosäure nach einander mit 1 Mol. diazotirter Diamido-β-naphtalindisulfosäure und mit 2 Mol. einer aromatischen Diazosulfosäure gekuppelt werden.

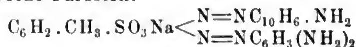
2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung von diazotirter Sulfanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure und Amidoazobenzolsulfosäure als aromatische Diazosulfosäure des allgemeinen Anspruchs.

Nr. 83043. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer brauner Azofarbstoffe aus Toluylendiaminsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 23. October 1894.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über die aus der diazotirten Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) darstellbaren Azofarbstoffe hat sich ergeben, dass nicht nur die sogen. p-Diamine (Benzidin, p-Phenylendiamin etc.) zur Herstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen brauchbar sind, sondern dass auch gewisse Derivate von m-Diaminen zur Erreichung desselben Zweckes geeignet sind. So sind, wie aus den Patenten Nr. 65863 und 70147 ersichtlich ist, braune, orangefarbene und gelbe, Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe mit Hülfe der diazotirten Toluylendiaminsulfosäure, welche sich vom 1:2:6 m-Toluylendiamin ableitet, dargestellt worden. Bei der weiteren Ausarbeitung dieses Gebietes wurde nun gefunden, dass sich der in der Patentschrift Nr. 70147 beschriebene orangefarbene Farbstoff:



$$C_6H_2 . CH_3 . SO_3Na < \begin{matrix} N{=}NC_{10}H_6 . NH_2 \\ N{=}NC_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}$$

noch mit 1 Mol. einer diazotirten aromatischen Sulfosäure, z. B. Diazonaphthionsäure, verbindet und dabei einen sehr echten, gelbbraunen Baumwollfarbstoff liefert.

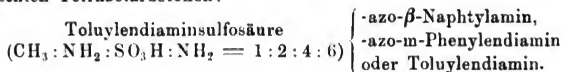
Zu seiner Herstellung verfährt man folgendermaassen:

Auf den nach den Angaben des Patentes Nr. 70147 aus 10,1 kg Toluylendiaminsulfosäure, 9 kg salzsaurem β-Naphtylamin und 10,3 kg schwefelsaurem m-Phenylendiamin dargestellten Farbstoff lässt man

die aus 13 kg naphthionsaurem Natrium bereitete Diazonaphthionsäure in wässeriger Lösung einen Tag lang unter Umrühren einwirken; dann wird der neue Farbstoff nach dem Erwärmen der Reactionsmasse und Neutralisation mit Soda ausgesalzen, filtrirt, abgepresst und getrocknet.

Der neue Farbstoff bildet ein tief dunkelbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe löst. Aus seiner wässerigen Lösung scheidet Salzsäure die Farbstoffsäure in braunen Flocken aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelbbraun. Ersetzt man in dem vorhin beschriebenen Verfahren das m-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge Toluylendiamin, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle gelbbraun von klarer Nuance färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer brauner Azofarbstoffe durch Combination von Diazonaphthionsäure mit den gemischten Tetrazofarbstoffen:



Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) { -azo-$\beta$-Naphtylamin, -azo-m-Phenylendiamin oder Toluylendiamin.

Nr. 83089. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffes aus p-Amido-m-tolylbenzthiazol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 63951 vom 20. October 1888.

Vom 2. Februar 1895.

In der Patentschrift Nr. 79214 (dritter Zusatz zu Nr. 63951) ist ein Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes aus der Diazoverbindung des p-Amidophenylbenzthiazols beschrieben.

Die genannte Base kann durch die nächst höhere homologe gemischte Thiobase ersetzt werden. Man erhält sie durch Erhitzen von m-Xylidin, Anilin und Schwefel.

Zur Darstellung verfährt man zweckmässig wie folgt:

12,2 kg m-Xylidin, 10 kg Anilin und 12 kg Schwefel werden unter Umrühren 24 bis 30 Stunden unter allmäliger Steigerung der Temperatur auf 160 bis 205° erhitzt. Die Reaction ist beendet, sobald die Schwefelwasserstoffentwickelung sehr gering geworden ist. Man löst die erkaltete Schmelze alsdann in einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Schwefelsäure und Wasser und fällt aus der geklärten Lösung durch Zusatz von mehr Wasser das Sulfat der neuen Base aus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren gereinigt und mittelst Soda in die Base übergeführt.

Zweckmässig wird das direct erhaltene Sulfat auf den neuen Farbstoff verarbeitet.

Im Anschluss an die Bezeichnung der Base des französischen Patentes Nr. 216086 soll sie als p-Amido-m-tolylbenzthiazol bezeichnet

werden. Die Base, welche noch nicht näher beschrieben worden ist, krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in gelben derben Krystallen. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt grünlichgelb, bei starker Verdünnung bläulich. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 190° und ihre Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 206°.

Die Darstellung des Farbstoffes aus der Diazoverbindung dieser Base und α-Naphtol-ε-disulfosäure schliesst sich völlig der in den eingangs erwähnten Patenten beschriebenen an. Man hat nur die dort angegebene Menge der Thiobasen bezw. ihrer Sulfate zu ersetzen durch 14,45 kg Amidotolylbenzthiazolsulfat.

Der entstehende neue Azofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle roth, er besitzt gegenüber Alkalien, Säuren, Licht und Luft die gleiche Beständigkeit wie die Farbstoffe des Hauptpatentes und der Zusatzpatente. Er unterscheidet sich von den Farbstoffen des Hauptpatentes durch eine etwas gelbere und daher für viele Zwecke besonders gewünschte Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct roth färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 63951 bezw. seinen Zusätzen die dort angewendeten Thiobasen durch p-Amido-m-tolylbenzthiazol ersetzt.

Nr. 83098. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Roth auf der Faser mittelst Paranitranilin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juni 1894.

Wir veröffentlichten im Juli des Jahres 1889 ein Verfahren, um mittelst Paranitranilin und β-Naphtol ein schönes und echtes Roth auf der Baumwollfaser herzustellen. Die Verbindung für sich ist ein ziegelfarbiges Roth, welches bei gewöhnlicher Temperatur so stark von der Faser absublimirt, dass sie für Färbe- und Druckereizwecke unverwendbar war. Wir erhielten dagegen ein Roth von grosser Schönheit und Echtheit, indem wir die Lösung von β-Naphtolnatrium, mit welcher der Stoff zuerst imprägnirt wird, Oel in löslicher Form zufügten. Am geeignetsten erwies sich für diesen Zweck das ricinusölsaure Natron oder das durch Sulfonirung des Ricinusöls erhaltene sogen. Türkischrothöl als Natronverbindung. Der Stoff wird, nachdem er mit dieser Mischung foulardirt und darauf getrocknet ist, in bekannter Weise roth gefärbt, indem man ihn durch die Lösung des diazotirten Paranitranilins passirt, wäscht und dann seift.

Das Verfahren eignet sich vorzüglich zur Herstellung glatter rother Farben, dagegen weniger gut für Roth mit weisser Reserve. Während sich das ohne Oel hergestellte Orange sehr gut reserviren lässt, erhält man ein weit weniger gutes Weiss, sobald Oel vorhanden ist. Es

handelte sich deshalb darum, für das letztere einen Ersatz zu finden, mittelst dessen man ein ebenso schönes, aber leicht reservirbares Roth herzustellen im Stande ist.

Wir haben nun gefunden, dass die Herstellung brillanter bläulichrother Nuancen auch durch Ersatz der Fettsäureverbindungen in der Naphtolgrundirung durch gewisse andere organische Körper ausführbar ist. Die besten Resultate erhält man mit Traganthgummi oder auch mit Gelatine, doch sind auch noch andere sonst zur Bereitung von Verdickungen verwendete Substanzen, z. B. Stärkemehl, Mehl, natürliche Gummisorten, sowie künstliche, dextrinartige Gummisurrogate hierzu geeignet.

Der Zusatz dieser oben genannten Substanzen zur Naphtolnatriumlösung bewirkt eine bessere Fixirung des Naphtolnatriums, sowie die Erzielung des Blaustiches.

Das auf diese Weise erzeugbare Roth ist mit Zinnsalz- oder auch mit Sulfitfarben leicht zu reserviren, und es gelingt im Gegensatze zu dem früher bekannten Verfahren, bei welchem das mit der Faser verbundene Oel (Fettsäuren oder Sulfofettsäuren) Zinnverbindungen und gelb gefärbte Zersetzungsproducte der Diazoverbindung energisch festhielt, ein tadelloses Weiss zu erzielen. Ausserdem schützt der Zusatz von Traganth oder dergl. die Faser vor der Corrosion durch die concentrirten Zinnsalzreservefarben.

1. Beispiel.

4,5 kg β-Naphtol,
4,5 kg Natronlauge 40° B.,
75 Liter heisses Wasser,
} nach erfolgter Lösung zufügen:
35 Liter Traganthschleim (60 g Traganth im Liter),
mit Wasser auf 150 Liter stellen.

2. Beispiel.

4,5 kg β-Naphtol,
4,5 kg Natronlauge 40° B.,
75 Liter heisses Wasser,
} nach erfolgter Lösung zufügen:
35 Liter Gelatinelösung (60 g Gelatine im Liter).

Die mit diesen Lösungen präparirten Stücke werden nun in bekannter Weise mit Diazolösung gefärbt oder bedruckt.

Zur Herstellung von Weissreserven druckt man vor der Entwickelung mit der Diazolösung auf das mit Naphtolnatrium nach obigen Beispielen vorbereitete Gewebe saure Zinnsalz- oder Natriumbezw. Kaliumsulfitfarben.

Patentanspruch: Neuerung bei der Erzeugung von Paranitranilinroth in der Färberei und Zeugdruckerei, darin bestehend, dass man der die Grundirungs- oder Präparationsflüssigkeit bildenden Lösung von β-Naphtolnatrium an Stelle des sonst gebräuchlichen Türkischrothöls

Verdickungsmittel des Zeugdruckes, z. B. Traganthgummi, Leim, Gelatine, natürliches Gummi, dextrinartige Gummisurrogate, Weizenstärke oder Mehl hinzufügt.

Nr. 83216. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Trisazofarbstoffes aus Homologen des Diamidoazobenzols.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 40720 vom 2. December 1886.

Vom 10. April 1894.

Bei weiterer Ausbildung des in der Patentschrift Nr. 72392 zweitem Zusatz zum Patente Nr. 40740 beschriebenen Verfahren wurde gefunden, dass man an Stelle der dort genannten Sulfosäure die Amidonaphtoldisulfosäure H verwenden und dergestalt einen werthvollen Farbstoff erhalten kann.

Die Darstellung desselben kann in folgender Weise ausgeführt werden:

9,6 kg Amidobenzolazo-p-xylol werden in 28,8 kg concentrirter Salzsäure und 1000 Liter Wasser heiss gelöst. In die durch Eis gekühlte Lösung lässt man eine Auflösung von 5,5 kg Nitrit in 80 Liter Wasser einlaufen; die so erhaltene Tetrazoverbindung läuft alsdann unter stetem Umrühren in eine Lösung von 30 kg Amidonaphtolsulfosäure H und 50 kg Soda in ca. 1000 Liter Wasser. Man lässt längere Zeit rühren, wärmt an und fällt den Farbstoff mittelst Kochsalz aus; er wird gepresst und getrocknet; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt er eine blaue Färbung. Durch Diazotiren auf der Faser und darauf folgender Combination mit Phenolen, Aminen etc. lassen sich graue Töne erzeugen, von welchen besonders die mittelst β-Naphtol erhaltenen sich durch Beständigkeit gegen Licht und Alkalien auszeichnen.

Der nach dem vorliegenden Verfahren dargestellte Farbstoff unterscheidet sich von dem Producte des Patentes Nr. 74593 in charakteristischer Weise durch sein Verhalten gegen Kupfersalze.

Werden die mit dem nach dem Verfahren des Patentes Nr. 74593 hergestellten Farbstoffe (Diaminreinblau des Handels) erzeugten Färbungen mit Kupfersalzen behandelt, so schlägt die Farbe in ein trübes unbrauchbares Violettblau um; die Möglichkeit, die Färbungen unter Beibehaltung der Nuance lichtecht zu machen, ist also hier ausgeschlossen. Behandelt man dagegen Färbungen, welche mit dem Farbstoff p-Amidobenzolazo-p-xyloldiazo-H-säure erzeugt sind, mit Kupfersalzen, so bleibt die Nuance so gut wie unverändert und die Färbung wird lichtecht.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 72932, bestehend in dem Ersatz der dort genannten Sulfosäure durch Amidonaphtoldisulfosäure H.

Nr. 83244. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einfacher und gemischter Trisazofarbstoffe.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Vom 17. October 1893.

Werden die Tetrazoverbindungen aus 1 Mol. Benzidin, Tolidin, Aethoxybenzidin und Diamidodiphenoläther mit einer wässerigen Auflösung von 1 oder 2 Mol. salzsaurem m-Amido-p-kresoläther (Methyl- oder Aethyläther) bei Gegenwart von Natriumacetat in Reaction gebracht, so findet alsbald die Bildung von Amidoazokörpern statt, die sich als ein Magma braun gefärbter Krystallnädelchen ausscheiden.

Zur Weiterverarbeitung dieser Zwischenproducte auf Farbstoffe ist ihre Isolirung nicht nothwendig.

Bei der Einwirkung von 1 bezw. 2 Mol. salpetriger Säure gehen sie leicht in Diazoderivate über, welche, in üblicher Weise mit Naphtolen, Amidonaphtolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren vereinigt, zu einer Reihe neuer Tris- und Tetrazofarbstoffe führen.

Hervorragendes technisches Interesse beanspruchen jedoch nur die Trisazofarbstoffe (es sind dies die Farbstoffderivate der Zwischenproducte aus molecularen Mengen der diazotirten Diphenylbasen und m-Amido-p-kresoläther), da sie sich von den entsprechenden Tetrazofarbstoffen durch grössere Intensität und Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwollfaser auszeichnen.

Gegenüber den entsprechenden Disazofarbstoffen aus Benzidin und seinen Analogen sind die neuen Farbstoffe durch eine grünere bezw. schwärzere Nuance ihrer Färbungen und grössere Waschechtheit charakterisirt.

1. Darstellung der Zwischenproducte.

4,6 kg Benzidin (bezw. 5,29 kg Tolidin, 5,7 kg Aethoxybenzidin oder 6,1 kg Dianisidin) werden in 7,5 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,153) und 40 Liter heissem Wasser gelöst; die Lösung wird nach der Abkühlung auf 0 bis 5° mit weiteren 7,5 kg Salzsäure versetzt und hierauf mit 15,3 Liter einer $22^1/_2$ proc. Natriumnitritlösung diazotirt.

Die Tetrazolösung wird filtrirt und mit 37,5 Liter einer 9,1 proc. Lösung von salzsaurem m-Amido-p-kresolmethyläther versetzt; zu der entstandenen braunrothen Flüssigkeit werden langsam 40 Liter Natriumacetatlösung (von 20 Proc.) eingerührt.

Das Combinationsproduct scheidet sich sofort in Form brauner Nadeln aus, die gallertartig die Flüssigkeit erfüllen.

Das Zwischenproduct enthält neben einer freien Diazogruppe eine leicht diazotirbare Amidogruppe, welche durch Zusatz von 3 kg Salzsäure und 7,65 Liter Nitritlösung (von $22^1/_2$ Proc.) in kurzer Zeit diazotirt wird.

2. Darstellung der Farbstoffe.

a) Durch Combination der Zwischenproducte mit 2 Mol. eines und desselben Componenten.

Es werden 17 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in einer Sodalösung von 23 kg Sodagehalt aufgelöst und mit der nach 1. erhaltenen Diazolösung vermischt.

Die Farbstoffbildung beginnt momentan und ist nach 14 stündigem Stehen beendigt.

Durch Aufwärmen der Flüssigkeit, Aussalzen, Abfiltriren und Trocknen wird der Farbstoff in Form eines schwarzen, kupferglänzenden, in Wasser leicht löslichen Pulvers erhalten, das ungebeizte Baumwolle im Salzbade mit intensiv indigoblauer Nuance von hervorragender Licht- und Waschechtheit anfärbt.

Wird in diesem Beispiel die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure ersetzt durch 13,1 kg Amidonaphtolmonosulfosäure γ, so entsteht ein blauschwarzer Farbstoff.

b) Durch Combination der Zwischenproducte nach Beispiel 1. mit 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure γ oder 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. eines anderen Componenten.

Die Tetrazoverbindungen aus 4,6 kg Benzidin oder der correspondirenden Menge Tolidin, Aethoxybenzidin oder Diamidodiphenoläther werden nach Beispiel 1. mit 37,5 Liter einer 9,1 proc. Amidokresolätherlösung zu einem Zwischenproduct vereinigt und weiter diazotirt.

Die hierbei erhaltene Diazolösung wird nun zunächst rasch in eine sodaalkalische, auf 5 bis 10° abgekühlte Lösung von 8,5 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einlaufen gelassen.

Nach Verlauf einer Stunde wird der zweite Component, z. B. 6,6 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure Nevile u. Winther, in alkalischer Lösung zugegeben.

Die Farbstoffbildung ist nach 14 Stunden beendigt.

Die dunkelblau gefärbte Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

An Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure kann auch die γ-Amidonaphtolsulfosäure verwendet werden; als zweite Componenten lassen sich mit gutem Erfolge an Stelle der erwähnten α-Naphtolsulfosäure auch Nigrotinsäure, ε-Naphtoldisulfosäure, α-Naphtylamin, α-Naphtol und $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin einführen, wobei das Naphtylamin in essigsaurer, α-Naphtol und $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin in alkalischer Lösung combinirt werden.

Die hier beschriebenen Farbstoffe finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Weiterdiazotirung des so erhaltenen Zwischenproductes und Combination mit:	Farbstoffe aus den Zwischenproducten aus 1 Mol. m-Amido-p-kresoläther und 1 Mol. der Tetrazoverbindungen aus:			
	Benzidin	Aethoxy-benzidin	Tolidin	Diamido-diphenol-äther
a)				
1. 2 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure γ	braunschwarz	blauschwarz	braunschwarz	blauschwarz
2. 2 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H-Säure)	indigoblau	grünblau	grünblau	grünblau
b)				
3. {1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 „ Dioxynaphtoëmonosulfosäure}	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz	blaugrün
4. {1 „ Amidonaphtolmonosulfosäure γ und 1 „ α-Naphtolmonosulfosäure}	blaugrau	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz
5. {1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 „ α-Naphtolmonosulfosäure}	blauschwarz	blauschwarz	violettschwarz	blaugrün
6. {1 „ Amidonaphtolmonosulfosäure γ und 1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure}	braunschwarz	grauschwarz	braunschwarz	blauschwarz
7. {1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 „ Amidonaphtolmonosulfosäure γ}	schwarzblau	blaugrün	blauschwarz	schwarzblau
8. {1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 „ α-Naphtylamin}	dunkelblau	blauschwarz	blauschwarz	schwarzblau
9. {1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 „ α-Naphtol}	indigoblau	indigoblau	indigoblau	indigoblau
10. {1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 „ $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin}	schwarzblau	schwarzblau	schwarzblau	schwarzblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, welche m-Amido-p-kresoläther in Mittelstellung enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zwischenproducte, welche bei der Combination gleicher Molecüle diazotirter Diphenylbasen und m-Amido-p-kresoläther entstehen und neben einer Diazogruppe eine leicht diazotirbare Amidogruppe enthalten, weiter diazotirt und die erhaltenen Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. gleicher oder verschiedener Farbstoffcomponenten combinirt.
2. Als besondere Ausführungsform des unter Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung derjenigen Tetrazoverbindungen, welche durch Weiterdiazotirung der Zwischenproducte aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl oder Tetrazoäthoxydiphenyl oder Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. m-Amidop-kresoläther entstehen:
   a) zur Combination mit je 2 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076), $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 69722);
   b) zur Combination mit je 1 Mol. der unter a) genannten Componenten zu Zwischenproducten und Ueberführung derselben in Trisazofarbstoffe durch Einwirkung eines weiteren Molecüls eines dieser Componenten oder von Dioxynaphtoëmonosulfosäure (Nigrotinsäure), α-Naphtolmonosulfosäure Nevile u. Winther, ε-Naphtoldisulfosäure, α-Naphtylamin, α-Naphtol oder $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin.

Nr. 83433. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolderivaten.

Dr. Alfred Wohl in Cölln (Elbe).

Vom 7. Juli 1893.

Durch Kochen mit Säuren können Hydroxylaminderivate, welche aromatische Reste als Substituenten am Stickstoff enthalten, wie z. B. Phenylhydroxylamin u. s. w., in p-Amidophenolderivate umgewandelt werden, sofern eine Substitution in p-Stellung zur Hydroxylamingruppe dies nicht unmöglich macht.

Beispiel: 10 kg Phenylhydroxylamin werden in einem Gemisch von 200 kg concentrirter Schwefelsäure und 200 kg Eis gelöst. Dann wird auf 1000 Liter Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und eine Stunde gekocht. Das p-Amidophenol gewinnt man nach dem Neutralisiren mit Soda, wozu 225 kg nöthig, durch Ausschütteln mit Benzol oder, weniger praktisch, mit Aether. Das p-Amidophenol scheidet sich beim Abdestilliren der vorher zweckmässig getrockneten Lösungen in krystallinischem Zustande aus und wird nach üblicher Methode gereinigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolderivaten aus Phenylhydroxylaminderivaten durch Kochen mit verdünnten Säuren.

Nr. 83447. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenoldisulfosäure aus Resorcindisulfosäure.**

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. November 1894.

Von Disulfosäuren der Amidophenole kennt man bis jetzt nur solche des p-Amidophenols (Patent Nr. 65236, und Wilsing, Annalen 215, 237).

Diese p-Amidophenoldisulfosäuren combiniren sich jedoch nicht mit Diazoverbindungen und können sonach nicht als Farbstoffcomponenten verwendet werden.

Es ist nun auf eine einfache und sehr billige Art eine Disulfosäure des m-Amidophenols erhalten worden, welche sich glatt mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen zu vereinigen vermag. Das Ausgangsmaterial bildet die Resorcindisulfosäure, welche aus Resorcin und concentrirter Schwefelsäure leicht und quantitativ zu erhalten ist. (Fischer, Monatsh. 2, 331.) Während die Resorcindisulfosäure beim Erhitzen mit Alkalien eine Sulfogruppe verliert und dabei in die Resorcinmonosulfosäure übergeht, bleiben beim Erhitzen dieser Disulfosäure mit Ammoniak beide Sulfogruppen intact und es entsteht glatt und quantitativ eine einheitliche Disulfosäure des m-Amidophenols. Das Auftreten einer m-Phenylendiamindisulfosäure konnte hierbei nicht constatirt werden.

Beispiel: 3 kg resorcindisulfosaures Natrium werden mit 1 kg Salmiak und 6 kg 15 proc. Ammoniak acht bis zehn Stunden im Autoclaven auf 35 bis 40 Atmosphären erhitzt. Der erkaltete Inhalt wird durch Erhitzen concentrirt und vom Ammoniak befreit und noch heiss mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die gebildete Amidophenoldisulfosäure fällt als saures Natriumsalz in Krystallen aus, die sich beim Erkalten noch vermehren. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kann die Säure gereinigt werden. Sie lässt sich glatt diazotiren und giebt mit Diazoverbindungen Farbstoffe, die sich von den mit Resorcindisulfosäure erhaltenen durch ihren klareren gelben Ton auszeichnen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B. auf 90 bis 100° geht sie in die Amidophenolsulfosäure IV über.

In obigem Beispiele kann der Salmiak ganz weggelassen oder durch andere Ammoniumsalze ersetzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenoldisulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die Resorcindisulfosäure oder deren Salze mit Ammoniak bei Gegenwart oder Abwesenheit vom Ammoniumsalzen erhitzt.

Nr. 83523. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 69265 vom 20. December 1891.

Vom 18. Juni 1892.

Im Hauptpatente Nr. 69265 und dessen Zusätzen (Patente Nr. 74059 und Nr. 74060) sind werthvolle secundäre, Baumwolle direct anfärbende Disazofarbstoffe beschrieben, welche aus den Diazoverbindungen der sogenannten geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins oder der Sulfosäuren dieser Thioderivate durch Kuppeln mit α-Naphtylamin, Cleve's α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren, gewissen Amidonaphtolen, Amidonaphtoläthern, bezw. Amidonaphtoläthersulfosäuren, durch Weiterdiazotiren der zunächst entstehenden Amidoazoproducte und Combiniren der resultirenden Diazoderivate mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren gewonnen werden.

Weiter wurde nun gefunden, dass man an Stelle der als mittlere Componenten in den Verfahren der oben genannten Patente benutzten Amidonaphtole u. s. w. auch Amidonaphtolsulfosäuren, speciell die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure und die aus der α-Naphtylamintrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 entstehende $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure, sowie die in der Patentschrift Nr. 58614 beschriebene α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, ferner die aus β-Naphtol-β-monosulfosäure ($\beta_1\beta_3$) bezw. β-Naphtol-σ-monosulfosäure ($\beta_1\beta_4$) entstehenden Säuren: α-Amido-β-naphtoxylessig-β-monosulfosäure bezw. α-Amido-β-naphtoxylessig-σ-monosulfosäure verwenden kann.

Die Kuppelung der ersten beiden der genannten mittleren Componenten mit den Thioproducten führt man in sodaalkalischer Lösung aus, während man die erwähnten Amidonaphtoxylessig- bezw. -essigsulfosäuren am besten in essigsaurer Lösung kuppelt.

Die so entstehenden Farbstoffe besitzen in gleicher Weise wie diejenigen des Hauptpatentes und der Zusätze die Eigenschaft, im alkalischen Bade auf ungebeizte Baumwolle zu ziehen und liefern hierbei vorzugsweise grüne, violette, blauviolette bis braune Nuancen.

Beispiel I.

Farbstoff aus dehydrothio-m-xylidinsulfosaurem Natron + γ-Amidonaphtolmonosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

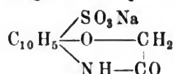
Die in üblicher Weise aus 37 kg dehydrothio-m-xylidinsulfosaurem Natron vermittelst 7 kg Nitrit erhaltene Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in eine schwach alkalische Lösung von 26,1 kg γ-amidonaphtolmonosulfosaurem Natron eingetragen. Nach längerem Stehen

erhitzt man auf 90°, um die Bildung des Amidoazozwischenproductes zu beendigen. Letzteres wird abfiltrirt, in wenig Wasser suspendirt, mit einer concentrirten wässerigen Auflösung von 7 kg Nitrit versetzt und durch langsamen Zusatz von Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction diazotirt. Nach ca. 24 Stunden filtrirt man die Diazoverbindung ab, trägt dieselbe in eine mit ca. 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron ein und erhitzt schliesslich kurze Zeit bei 60 bis 70°. Der Farbstoff wird aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Seifenbade violettblau.

Beispiel II.

Farbstoff aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure + 1 Mol. Amidonaphtoxylessigsulfosäure ($\alpha_1 \beta_1 \beta_3$) + 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

34,2 kg dehydrothiotoluidinsulfosaures Natron werden in der üblichen Weise mit 6,9 kg Nitrit diazotirt und die Diazoverbindung abfiltrirt. Dann werden 30,1 kg Amidonaphtoxylessigsulfosäureanhydrid,



(erhältlich durch Nitriren und Reduciren der Naphtoxylessigsulfosäure $\beta_1 \beta_3$) zwecks Hydratisirung mit 150 kg Natronlauge 40° B. und 150 Liter Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, mit Eis abgekühlt und bei 5 bis 10° vorsichtig mit Eisessig neutralisirt. In diese Lösung wird die obige Diazoverbindung unter Umrühren eingetragen. Nach 12 Stunden wird bei 10° ätzalkalisch gemacht, auf 90° erwärmt, ausgesalzen und abfiltrirt. Dieses Zwischenproduct wird mit wenig Wasser angeschlämmt, mit 6,9 kg Nitrit und mit überschüssiger Salzsäure bei 5 bis 10° diazotirt. Die Diazoverbindung wird nach 12 Stunden abfiltrirt und in eine mit essigsaurem Natron und Eisessig versetzte Auflösung von 26,3 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron S eingetragen. Nach 12 Stunden wird der Farbstoff auf 60° erwärmt, sodaalkalisch gemacht, ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade rein grün.

Ersetzt man in obigen Beispielen die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure bezw. die α_1-Amidonaphtoxylessigsulfosäure ($\beta_1 \beta_3$) durch eine der anderen oben angeführten mittleren Componenten, oder benutzt man an Stelle der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S bezw. die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, oder ersetzt man die oben benutzten Thiosulfosäuren durch Primulin

oder die unsulfirten Thiobasen, so erhält man in gleicher Weise die entsprechenden analogen Farbstoffe.

Man gelangt so zu folgenden Nuancen:

Farbstoff aus		$\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-naphtalin-α-monosulfosäure S	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-naphtalin-α-disulfosäure S	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-naphtalin-β-disulfosäure
Dehydrothio-p-toluidin	+ 1 Mol. γ-Amido-naphtolmonosulfosäure +	blauviolett	rothviolett	rothviolett
Dehydrothio-m-xylidin		violettblau	violettblau	violett
Primulinbasis		violett	violett	violett
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure		violett	grau	grauviolett
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure		violettblau	grünblau	grauviolett
Primulin		violett	grauviolett	grauviolett
Dehydrothio-p-toluidin	+ $\alpha_1\alpha_4$-Amido-naphtol-β-disulfosäure +	rothviolett	rothviolett	rothviolett
Dehydrothio-m-xylidin		rothviolett	rothviolett	rothviolett
Primulinbasis		rothviolett	rothviolett	rothviolett
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure		violett	rothviolett	rothviolett
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure		rothviolett	violett	rothviolett
Primulin		rothviolett	violett	rothviolett
Dehydrothio-p-toluidin	+ α_1-Amido-β_1-naphtoxylessig- bezw. -essigsulfosäure ($\beta_1\beta_3$ u. $\beta_1\beta_4$) +	grün	grün	grün
Dehydrothio-m-xylidin		grün	grün	grün
Primulinbasis		blaugrün	grün	grün
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure		grün	grün	olive
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure		grün	grün	gelbbraun
Primulin		grün	grün	olive

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der Patente Nr. 69265, 74059 bezw. 74060 zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten mittleren Componenten hier γ-Amidonaphtolmonosulfosäure bezw. die aus der α-Naphtylamintrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 beim Verschmelzen entstehende $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure oder die α-Amido-β-naphtoxylessigsäure des Patentes Nr. 58614 oder die aus β-Naphtol-β-monosulfosäure ($\beta_1\beta_3$) bezw. β-Naphtol-σ-monosulfosäure ($\beta_1\beta_4$) entstehenden Säuren: α_1-Amido-β_1-naphtoxylessig-β-monosulfosäure bezw. α_1-Amido-β_1-naphtoxylessig-σ-monosulfosäure mit den Diazoverbindungen von:

Dehydrothio-m-xylidin (Ber. 22, 583),
Primulinbasis (Ber. 22, 1067),
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, 971),
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. 22, 585),

Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase) combinirt und die so erhaltenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit nachstehenden Säuren kuppelt:

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien,

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien).

Nr. 83525. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von nitrirten Azokörpern aus aromatischen Nitroaminen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. August 1893.

Durch Oxydation aromatischer Amine sind bereits Azo- und Azoxykörper erhalten worden, doch verlaufen diese Reactionen durchaus nicht glatt, häufig werden nur Spuren der Azokörper gebildet.

Als Regel wurde nun gefunden, dass im Allgemeinen aromatische Amine, deren Amidogruppen durch Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern beeinflusst werden, sich mit alkalischen Oxydationsmitteln in glatterer Weise zu Azokörpern oxydiren lassen als die nicht substituirten Amine.

Während z. B. bei der Oxydation von Anilin (mit Permanganat, Ferricyankalium oder Chlorkalk) nur geringe Mengen Azo- bezw. Azoxybenzol gebildet werden (Glaser, Annal. Chem. und Pharm. **142**, 369. Hoogewerff und van Dorp, Ber. **10**, 1936. Bamberger u. Meimberg, Ber. **26**, 496. Schmitt, Journ. f. pr. Ch. 1878, **18**, 196), kann man p-Nitroanilin, bei dem die Basicität der Amidogruppe durch den Eintritt der Nitrogruppe geschwächt ist, mit besserer Ausbeute zu p-Dinitroazoxy- bezw. Azobenzol oxydiren. Besonders glatt vollzieht sich die Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen.

Beispiel: Lässt man auf p-Nitroanilin, das in verdünnter Natronlauge suspendirt bezw. theilweise gelöst ist, bei gewöhnlicher Temperatur unterchlorigsaure Salze im Ueberschuss einwirken, so färbt sich das Gemenge momentan rothbraun und nach einigen Stunden ist die Oxydation zum grössten Theil beendet. Alsdann saugt man ab, wäscht mit wenig Wasser und entfernt, wenn nothwendig, die letzten Spuren Nitranilin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure.

Das so erhaltene Oxydationsproduct ist rothbraun bis braunschwarz gefärbt, kaum in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Aceton und Chloroform löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit brauner Farbe auf. Suspendirt man in verdünnter Natronlauge

und reducirt kalt durch Kaliumsulfhydrat oder alkalische Zinnchlorürlösung, so nimmt die Masse nach wenigen Minuten eine tiefblaue Färbung an, die durch längeres Stehen, rascher beim Erhitzen, durch Grün in Gelbbraun übergeht. Löst man das Oxydationsproduct in Alkohol und kocht kurze Zeit mit Ammoniumhydrosulfit, so nimmt eine Probe nach Zusatz von Aetzalkalien eine tiefblaue Färbung an. Diese Reaction, die Bildung von Nitrolsäure, geben J. V. Janovsky und L. Erb als charakteristisch für Nitroazokörper an (Ber. 18, 1136; Monatshefte für Chemie 6, 455). Durch weitere Reduction mit schwachen Reductionsmitteln (Kaliumsulfhydrat, Schwefelammon) erhält man durch völlige Reduction der Nitrogruppen einen Amidokörper, der diazotirt und gekuppelt substantive Farbstoffe giebt. Reducirt man endlich mit starken Reductionsmitteln, so wird p-Phenylendiamin gebildet.

Es dürfte demnach p-Dinitroazoxybenzol vorliegen bezw. ein Gemisch des Azoxykörpers mit dem entsprechenden Azoproducte.

Ersetzt man in obigem Beispiele das p-Nitroanilin durch die Homologen, so gelangt man in analoger Weise zu den entsprechenden Azoderivaten, die zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen.

Die unterchlorigsauren Salze lassen sich durch unterbromigsaure Salze ersetzen. Auch kann man in der Weise verfahren, dass man in die alkalische Lösung bezw. Suspension des betreffenden Amins Chlor einleitet oder Brom zufügt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung mehrfach nitrirter Azoderivate, darin bestehend, dass man p-Nitroanilin oder dessen Homologe mit unterchlorig- oder bromigsauren Salzen behandelt.

Nr. 83534. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Nitro-m-toluylendiamins.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 80973 vom 8. October 1893.

Vom 22. Juli 1894.

Im Hauptpatente ist gezeigt worden, dass das bisher technisch noch nicht verwendete Nitro-m-phenylendiamin sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu combiniren vermag und auf diese Weise werthvolle substantive Azofarbstoffe erhalten werden können.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch noch das Nitro-m-toluylendiamin vom Schmelzpunkt 154° (Tiemann, Ber. 3, 9 und 219) mit Diazo- und Tetrazoverbindungen reagirt, und dass dabei Farbstoffe entstehen, welche die gleich guten Eigenschaften, wie die mittelst Nitro-m-phenylendiamin erhaltenen, besitzen; von den letzteren unterscheiden sie sich nur durch die etwas röthere Nuance.

Von den Combinationen mit Benzidinsulfosäure, Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, Primulin und Dehydrothiotoluidinsulfosäure hat sich, wie im Hauptpatente, die erstere als werthvollste erwiesen.

Die Darstellung dieses Farbstoffes erfolgt in genau der gleichen Weise, wie im Beispiel des Hauptpatentes angegeben, unter Verwendung von 34 kg Nitro-m-toluylendiamin an Stelle von 32 kg Nitro-m-phenylendiamin.

Der Farbstoff stellt ein dunkel rothbraunes, grün glänzendes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit röthlichgelber Farbe löst; auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung erfolgt rothe Fällung, Natronlauge erzeugt ebenfalls einen rothen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelbrother Farbe.

Patentansprüche:

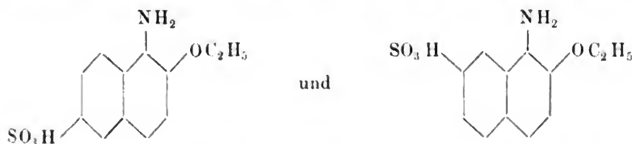
1. Abänderung des durch Anspruch 1. des Hauptpatentes geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle von Nitro-m-phenylendiamin hier Nitro-m-toluylendiamin mit zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienenden sulfonirten p-Diaminen und sulfonirten Thiotoluidinderivaten paart.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung der Griess'schen Benzidindisulfosäure auf 2 Mol. Nitro-m-toluylendiamin einwirken lässt.

Nr. 83572. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 10. December 1891.

In der Patentschrift Nr. 58306 ist gezeigt, dass bei den Farbstoffen der Naphtolschwarzreihe das in Mittelstellung befindliche α-Naphtylamin durch die beiden folgenden Sulfosäuren ersetzt werden kann:



Es hat sich nun gezeigt, dass die Anwendbarkeit dieser Säuren zu dem gedachten Zwecke von der Stellung der Sulfogruppen abhängt und dass auch die nicht äthoxylirten Säuren, die $\alpha_1 \beta_3$- und $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure, in Mittelstellung verwendet werden können. Die Darstellung von Farbstoffen dieser Art ist im Patente Nr. 73901

geschützt, und zwar handelt es sich dort um die Combinationen von Diazosulfosäuren (Naphthionsäure) mit der $\alpha_1 \beta_4$-Säure und weitere Kuppelung mit Aminen (α-Naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin etc.). Andere werthvolle Combinationen erhält man, indem man unsulfirte oder sulfirte Diazokörper mit der $\alpha_1 \beta_3$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen, wie β-Naphtol, seinen Sulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren combinirt; oder indem man Diazocarbonsäuren mit der $\alpha_1 \beta_3$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen oder Aminen combinirt.

I. Farbstoffe aus unsulfirten Diazoverbindungen.

Beispiel: 14,3 kg α-Naphtylamin werden diazotirt und die Diazoverbindung in die Lösung von 25 kg des Natronsalzes der $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Zur Beendigung der Reaction wird die freie Mineralsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Die ausgeschiedene Amidoazosulfosäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit 7 kg Nitrit versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die Diazo-azoverbindung ist schwer löslich. Sie wird abfiltrirt und in die alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg β-Naphtoldisulfosäure R eingetragen.

Der Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt Wolle blauschwarz.

In analoger Weise erhält man Farbstoffe aus den Diazoverbindungen des Anilins und seiner Homologen oder aus anderen Naphtolderivaten. Die Nuancen solcher Combinationen sind folgende:

Combinirt mit $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure und mit	Diazoverbindung von: Anilin	p-Toluidin	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
	färbt Wolle in saurem Bade			
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz	violettschwarz	blauschwarz	schwarz
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violettschwarz	violettschwarz	schwarz (röthlich)	schwarz (röthlich)
γ-Amidonaphtolsulfosäure	grauschwarz	grauschwarz	tiefschwarz	tiefschwarz

II. Farbstoffe aus sulfirten Diazoverbindungen.

Beispiel: 24,5 kg naphthionsaures Natron werden in 300 Liter Wasser gelöst und diazotirt; man lässt dann die neutrale Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure einfliessen und fügt einen Ueberschuss von essigsaurem Natron hinzu. Die gebildete Amidoazodisulfosäure bleibt mit brauner Farbe gelöst. Giebt man nun Salzsäure und 7 kg Nitrit hinzu, so wird die schwer lösliche Diazoazodisulfosäure gebildet. Letztere wird in die mit Soda alkalisch

gehaltene Lösung von 25 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure eingetragen. Der Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle blauschwarz.

Die Naphtylaminsulfosäure kann durch andere Monosulfosäuren ersetzt werden, ferner die Naphtolsulfosäure durch andere Naphtolderivate. Die Nuancen einiger Ausführungsformen ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Combinirt mit $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure und mit	Diazoverbindung von:		
	Sulfanilsäure	o-Toluidinsulfosäure	Naphthionsäure
	färbt Wolle in saurem Bade		
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz	violett (schwärzlich)	blauschwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violettschwarz	violett (schwärzlich)	blauschwarz
γ-Amidonaphtolsulfosäure	grauschwarz	grauschwarz	tiefschwarz

oder: 34,7 kg α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure werden diazotirt und in die Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Der Amidoazokörper bildet sich sofort. Er wird durch Diazotirung in die braun gefärbte, durch Kochsalz fällbare Diazoazotrisulfosäure verwandelt. Wird diese in eine alkalische Lösung von 36 kg β-Naphtoldisulfosäure eingetragen, so entsteht ein sehr leicht löslicher Farbstoff, der durch Aussalzen abgeschieden wird. Er färbt Wolle blauschwarz.

Statt α-Naphtylamindisulfosäure kann β-Naphtylamindisulfosäure, statt R-Salz ein anderes Naphtolderivat verwendet werden.

Werthvolle Combinationen sind die folgenden:

Combinirt mit $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure und mit	Diazoverbindung von:	
	α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	β_1-Naphtylamin-$\beta_3\beta_4$-disulfosäure
	färbt Wolle in saurem Bade	
β-Naphtol	violettschwarz	violettschwarz
$\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure	violettschwarz	violettschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	blauschwarz	blauschwarz

III. Farbstoffe aus carboxylirten Diazoverbindungen.

Beispiel: 20 kg p-Amidosalicylsäure werden diazotirt und die Diazoverbindung in eine Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Die nach etwa 24 Stunden gebildete Amidoazosulfocarbonsäure wird in Alkalien gelöst und mit Hülfe von 7 kg Nitrit diazotirt. Die gebildete, schwer lösliche, braun

gefärbte Diazoazo-sulfocarbonsäure wird in die verdünnte Lösung von 17 kg Monoäthyl-α-naphtylamin in 12 kg Salzsäure eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet. Man macht dann mit Soda alkalisch und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Er färbt chromgebeizte Wolle, sowie Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Ersetzt man das Aethyl-α-naphtylamin durch andere Componenten, so erhält man gleichfalls Farbstoffe, welche Wolle sowohl direct, als auch unter Anwendung von Chrombeizen färben.

Werthvolle Resultate geben die folgenden Endcomponenten:

Amidosalicylsäure combinirt mit $\alpha_1\beta_3$-Naphtylamin-sulfosäure und mit	färbt chrom-gebeizte Wolle
β-Naphtol	blauschwarz
$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	blauschwarz (röthlich)
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blauschwarz
$\alpha_1\beta_2$-Naphtolsulfosäure	blauschwarz
$\alpha_1\beta_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäure	schwarzblau
α-Naphtylamin	violettschwarz
Aethyl-α-naphtylamin	blauschwarz
γ-Amidonaphtolsulfosäure	schwarzgrün

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass Diazokörper mit jener Säure verbunden, die entstehenden Amidoazosulfosäuren weiter diazotirt und mit Phenolen oder Aminen verbunden werden.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

   die Diazoverbindungen von Anilin, p-Toluidin, α- oder β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Naphthionsäure mit $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazomono- bezw. -disulfosäuren verbunden werden mit β-Naphtoldisulfosäure R, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure,

   die Diazoverbindungen von $\alpha_1\beta_2\beta_4$- oder $\alpha_1\beta_3\alpha_4$-Naphtylamindisulfosäure mit $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazotrisulfosäuren verbunden werden mit β-Naphtol, $\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure R,

   die Diazoverbindung von p-Amidosalicylsäure mit $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindung der entstehenden Diazoazosulfocarbonsäure verbunden wird mit β-Naphtol, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäure, α-Naphtylamin, Aethyl-α-naphtylamin, γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Nr. 83963. Cl. 8. Herstellung schwarzer Azofarben auf der Faser aus β-Naphtol und der Diazoverbindung des Dianisidins und anderer Amine.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 80409 vom 4. November 1893.

Vom 28. Juli 1894.

Im Hauptpatente Nr. 80409 ist gezeigt, dass eine besonders schöne und echte Farbe entsteht, wenn man auf der Faser die Diazoverbindung von Dianisidin oder Diphenetidin auf β-Naphtolnatrium bei Gegenwart von Türkischrothölen oder geeigneten Fettsäureverbindungen und Kupfersalzen einwirken lässt.

Wir haben nun weiter gefunden, dass der gleichzeitige Zusatz von Kupfersalzen nicht nur bei Dianisidin oder Diphenetidin, sondern auch bei anderen Diazoverbindungen, welche mit β-Naphtol auf der Faser gekuppelt werden können, eine eigenthümlich günstige Einwirkung, hier besonders durch Erhöhung der Echtheitseigenschaften, ausübt. Ferner haben wir dann gefunden, dass, wenn man die Diazo- bezw. Tetrazoverbindung von Anilin oder einem der Toluidine oder der Xylidine oder deren Nitroderivate oder eines Phenylen- oder Toluylendiamins, von Amidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Amidoazobenzol oder -toluol oder eines Naphtylamins in Mischung mit der Diazoverbindung von Dianisidin oder Diphenetidin in Gegenwart von Kupfersalzen und von Türkischrothöl oder geeigneten Fettsäureverbindungen auf β-Naphtolnatrium auf der Faser einwirken lässt, man ein schönes, tiefes, ausserordentlich echtes Schwarz erhält. Auf diesem Wege gelingt es zum ersten Male, ein brauchbares Schwarz auf der Faser zu erzeugen. Es ist hiermit die wichtige Frage nach einem auf der Faser herstellbaren Schwarz, welches mit den anderen Azofarben in mehrfarbigen Drucken leicht combinirbar und mittelst Zinnsalzfarben gut reservirbar ist, gelöst. Wenn man den Zusatz einer Fettsäureverbindung bei der Entwickelung der Farbe weglässt, so erhält man zwar auch ein Schwarz, indessen von geringerer Schönheit und Echtheit. Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, dass Mischungen der Diazoverbindungen mehrerer der oben genannten Basen statt nur der Diazoverbindungen einer dieser Basen einerseits in Gemeinschaft mit der Diazoverbindung des Dianisidins oder Diphenetidins andererseits angewendet werden.

Beispiel: Der Stoff wird in bekannter Weise mit der Naphtolnatriumlösung imprägnirt, getrocknet, dann mit der Diazofarbe bedruckt, getrocknet, gewaschen und geseift.

Naphtolgrundirung:

β-Naphtol	45 g	gelöst in 1 Liter Wasser.
Natronlauge von 22° B.	84 ccm	
Ricinusölsaures Ammon	100 g	
Traganthwasser	100 g	

Diazofarbe:

Diazolösung	500 ccm
Mehl-Traganth-Verdickung	380 g
Kupferchlorid von 40° B.	70 ccm;

Vor dem Drucken zufügen:

Essigsaures Natron, krystallisirt	50 g.

Diazolösung:

Salzsaures Dianisidin	32 g
„ Amidoazobenzol	12 g
Salzsäure von 22° B.	25 ccm
Kaltes Wasser	250 ccm
Eis	100 g
Nitritlösung (290 : 1000)	70 ccm;

nach dem Diazotiren wird zu 500 ccm verdünnt.

An Stelle des salzsauren Amidoazobenzols (12 g) können die äquivalenten Mengen der oben angeführten Basen angewendet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung echter schwarzer Azofarben auf der Faser, darin bestehend, dass man unter Benutzung des durch das Hauptpatent Nr. 80409 geschützten Verfahrens auf der Faser neben der Diazoverbindung von Dianisidin oder Diphenetidin gleichzeitig die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Anilin, den Toluidinen oder den Xylidinen oder von deren Nitroderivaten, von den Phenylen- oder Toluylendiaminen, von Amidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Amidoazobenzol oder -toluol, oder von den Naphtylaminen auf β-Naphtol bei Gegenwart von Kupfersalzen und von Türkischrothölen bezw. einer geeigneten Fettsäureverbindung einwirken lässt.

Nr. 84079. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Azofarbstoffen mit Hülfe von Chrysoidinen und Farbstoffen der Bismarckbraungruppe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 29. Mai 1891.

In der Patentschrift Nr. 49139, Zusatz zum Patente Nr. 44954, ist ein Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, dass man 1 Mol. einer Tetrazoverbin-

dung mit 1 Mol. gewisser dort näher bezeichneter Farbstoffcomponenten (Amine, Phenole und deren Sulfo- oder Carbonsäuren) auf 1 Mol. eines Chrysoidins vereinigt. Das Patent Nr. 49950, Zusatz zum Patente Nr. 46805, ferner hat die Darstellung analoger gemischter Azofarbstoffe zum Gegenstande, die aber an Stelle der Chrysoidine Farbstoffe der Bismarckbraungruppe enthalten. Die nach beiden Patenten erhältlichen Farbstoffe ziehen ohne Beize auf Baumwolle und erzeugen hierbei meist gelb- bis rothbraune bezw. violette Nuancen.

Nach den neueren Untersuchungen gelangt man zu noch schöneren und viel dunkleren, vorwiegend braun- bis blauschwarzen directziehenden Azofarbstoffen, wenn man an Stelle der in den beiden genannten Patenten benutzten Farbstoffcomponenten die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verwendet und demgemäss die durch Kuppelung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. der letztgenannten Säure entstehenden Zwischenproducte auf 1 Mol. eines Chrysoidins bezw. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe einwirken lässt.

Von den Tetrazoverbindungen wurden bis jetzt vorzugsweise die folgenden verwendet:

Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazomonäthoxydiphenyl und Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, Tetrazostilbendisulfosäure.

Die Darstellung dieser neuen Farbstoffe erfolgt im Allgemeinen in der Weise, dass man zunächst 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. der genannten Amidonaphtoldisulfosäure, z. B. in essigsaurer Lösung, kuppelt und das so gebildete Zwischenproduct auf 1 Mol. eines Chrysoidins bezw. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe einwirken lässt. Die Kuppelung der Tetrazoverbindungen mit der Amidonaphtoldisulfosäure lässt sich auch in neutraler bezw. ätzalkalischer Lösung bewirken. In ätzalkalischer Lösung verläuft die Kuppelung am glattesten, wenn man die ätzalkalische Lösung der Säure in die alkalisch gemachte Lösung der Tetrazoverbindung einlaufen lässt; es entstehen so dieselben Zwischenproducte, welche auch beim Kuppeln in schwach saurer bezw. neutraler Lösung erhalten werden.

Beispiele:

21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise mittelst 14 kg Nitrit und ca. 64 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Zu der erhaltenen Tetrazolösung fügt man unter Kühlung eine Auflösung von 36,3 kg des Natronsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure in ca. 95 Liter Wasser hinzu. Auf Zusatz von essigsaurem Natron beginnt sofort die Abscheidung des Zwischenproductes. Wenn die Bildung des letzteren beendet ist, trägt man das Gemisch in eine wässerige Auflösung von 29,2 kg der aus diazotirter Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin erhältlichen Chrysoidinsulfosäure ein, lässt einige Zeit unter Umrühren stehen, macht alkalisch und kocht auf. Der gebildete gemischte Farbstoff wird durch

Aussalzen, Filtriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle blauschwarze Töne.

Zu den analogen Producten gelangt man, wenn man im vorstehenden Beispiel anstatt der Tetrazoverbindung des Tolidins irgend eine andere der oben genannten Tetrazoverbindungen verwendet bezw. die Chrysoidinsulfosäure durch irgend ein anderes Chrysoidin oder durch einen Farbstoff der Bismarckbraungruppe ersetzt. Als Chrysoidine gelten allgemein die Einwirkungsproducte von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. eines m-Diamins (m-Phenylen- bezw. m-Toluylendiamin) oder von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 2 Mol. eines m-Diamins oder von 1 Mol. Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines m-Diamins und 1 Mol. irgend eines anderen Componenten, sowie die Sulfosäuren dieser Verbindungen.

Unter den Farbstoffen der Bismarckbraungruppe sind alle diejenigen Farbstoffe, welche durch Combination von Dis- oder Tetrazoverbindungen der m-Diamine auf m-Diamine entstehen, bezw. die Sulfosäuren dieser Producte, zu verstehen.

Die so entstehenden Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in grau-, braun-, violett- bis blauschwarzen echten Tönen an.

Zur weiteren Charakteristik werden für einige typische Vertreter dieser neuen Farbstoffe die auf ungebeizter Baumwolle in schwächeren bezw. stärkeren Ausfärbungen erhaltenen Nuancen angeführt:

Farbstoff aus gleichen Moleculen	in schwächeren	in stärkeren
	Ausfärbungen	
Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure + Chrysoidin (erhalten durch Kuppeln von diazotirtem α-Naphtylamin mit m-Phenylendiamin)	violettschwarz	braunschwarz
Tolidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure + Chrysoidinsulfosäure (erhalten durch Combiniren von diazotirter p-Sulfanilsäure mit m-Phenylendiamin) . . .	blauschwarz	blauschwarz
Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure + Bismarckbraun (Einwirkungsproduct von 2 Mol. Nitrit auf 3 Mol. salzsaures m-Phenylendiamin)	grauschwarz	braunschwarz

Die Farbstoffe lassen sich nach dem Fixiren auf der Faser weiter diazotiren und mit den gebräuchlichen Entwicklern (wie β-Naphtol etc.) kuppeln, wobei noch intensivere und echtere Färbungen erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Farbstoffen aus Chrysoidinen bezw. Farbstoffen der Bismarckbraungruppe, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins durch Kuppeln mit 1 Mol. der

$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure gebildeten Zwischenproducte einwirken lässt auf 1 Mol. eines Chrysoidins bezw. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe, wobei unter Chrysoidinen allgemein die aus 1 Mol. einer Diazoverbindung + 1 Mol. m-Diamin, oder aus 1 Mol. Tetrazoverbindung + 2 Mol. m-Diamin, oder aus 1 Mol. Tetrazoverbindung + 1 Mol. m-Diamin + 1 Mol. einer anderen Componente entstehenden Producte bezw. deren Sulfosäuren, und unter Farbstoffen der Bismarckbraungruppe allgemein die durch Combiniren von Dis- oder Tetrazoverbindungen der m-Diamine mit m-Diaminen erhältlichen Producte bezw. deren Sulfosäuren verstanden werden.

2. Als besondere Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens die folgenden Combinationen aus gleichen Moleculen:
   a) Tetrazodiphenyl + $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Chrysoidin (aus diazotirtem α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin);
   b) Tetrazoditolyl + $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Chrysoidinsulfosäure (aus diazotirter p-Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin);
   c) Tetrazodiphenyl + $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Bismarckbraun.

Nr. 84141. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Anilinorthosulfosäure (Orthoamidobenzolsulfosäure).

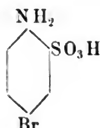
Basler Chemische Fabrik Bindschedler in Basel.

Vom 1. September 1894.

Die Anilin-o-sulfosäure (o-Amidobenzolsulfosäure) ist bis jetzt nur auf zwei Wegen erhalten worden:

1. durch Reduction der o-Nitrobenzolsulfosäure;

2. durch Eliminirung des Broms aus der von Noelting (Berichte 8, 1095) und Thomas (Ann. 186, 128) erhaltenen p-Bromamidobenzol-o-sulfosäure



mit Jodwasserstoff und Phosphor.

Beide Verfahren sind einer technischen Verwerthung nicht fähig, denn

1. die o-Nitrobenzolsulfosäure ist technisch nicht zugänglich;

2. die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ist für industrielle Zwecke zu theuer.

Neuere Versuche haben nun zu dem Resultate geführt, dass bei der Bromamidobenzolsulfosäure das Brom sich auch durch Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge eliminiren lässt. In Anbetracht der grossen Festigkeit, mit welcher Halogen an den aromatischen Kern gebunden ist, war der Erfolg von vornherein nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen.

Beispiel für die Darstellung der o-Amidobenzolsulfosäure:

Moleculare Mengen von p-Bromacetanilid und englischer Schwefelsäure werden zusammen erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse wieder erstarrt ist. Die Schmelze wird noch einer Temperatur von 170 bis 180° ausgesetzt, bis zur Beendigung der Reaction, welche man daran erkennt, dass sich eine Probe in verdünnter Sodalösung klar auflöst. Die Reinigung wird durch Umkrystallisirung aus heissem Wasser bewerkstelligt, woraus man die p-Bromanilin-o-sulfosäure in fast farblosen Krystallen erhält. 126 kg Bromanilinsulfosäure werden gelöst in 150 Liter Natronlauge von 40° B. und 1500 Liter Wasser und durch Einrühren von 100 kg Zinkstaub kochend reducirt. Die schwer lösliche gebromte Säure geht hierbei unter beträchtlicher Wasserstoffentwickelung in die in Wasser bedeutend leichter lösliche o-Anilinsulfosäure über, welche nach dem Filtriren vom überschüssigen Zinkstaub und Eindampfen bis zur Krystallhaut am besten in Form des gut krystallisirenden Natronsalzes gewonnen wird.

Patentanspruch: Darstellung von Anilin-o-sulfosäure durch Ueberführung des p-Bromacetanilids mittelst englischer Schwefelsäure bei 170 bis 180° in p-Bromanilin-o-sulfosäure und Entbromen der letzteren in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

Nr. 84143. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure IV.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 18. November 1894.

Die durch Erhitzen von Resorcindisulfosäure mit der doppelten Menge 15 proc. Ammoniaks während acht bis zehn Stunden im Autoclaven bei einem Drucke von 35 bis 40 Atmosphären nach dem Verfahren des Patentes Nr. 83447 erhältliche m-Amidophenoldisulfosäure wird durch starke Schwefelsäure bei höherer Temperatur glatt in eine Monosulfosäure, und zwar in die sogen. Amidophenolsulfosäure IV. des Patentes Nr. 70788 übergeführt.

Zum glatten Gelingen der Reaction ist es dabei wesentlich, ziemlich concentrirte Schwefelsäure zu verwenden, deren Concentration mindestens 60° B. entspricht. Verdünntere Schwefelsäure oder Salzsäure wirken nur unvollkommen oder gar nicht. Die Ueberführung der Amidophenoldisulfosäure in die Monosulfosäure mit concentrirter

Schwefelsäure von 60 bis 66° B. gelingt am besten bei Wasserbadtemperatur.

Beispiel: 10 kg amidophenoldisulfosaures Natrium werden in 50 kg Schwefelsäure von 66° B. in der Kälte gelöst. Diese Lösung wird dann bei Wasserbadtemperatur ca. sechs bis acht Stunden bezw. so lange erhitzt, bis keine Zunahme an Monosulfosäure mehr zu bemerken ist, dann auf Eis gegossen und die ausgefallene schwer lösliche Amidophenolmonosulfosäure abfiltrirt. Dieselbe kann durch Umlösen aus heissem Wasser gereinigt werden. Sie zeigt vollständige Uebereinstimmung mit der Säure IV. des Patentes Nr. 70788.

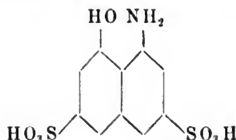
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure IV, darin bestehend, dass man die aus Resorcindisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhältliche m-Amidophenoldisulfosäure bezw. ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B. auf Wasserbadtemperatur erwärmt.

Nr. 84145. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines primären Disazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin und $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

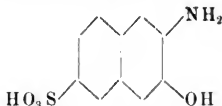
Vom 10. November 1894.

In der Patentschrift Nr. 65651 ist ein Verfahren beschrieben, um aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H-Säure)



durch Einwirkung von 2 Mol. Nitrodiazobenzol Diazofarbstoffe zu gewinnen, welche chromgebeizte Wolle in saurem Bade grünschwarz färben.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich die $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure



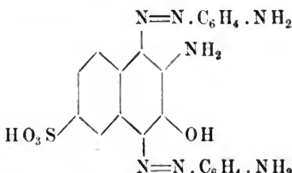
trotz ihrer völlig verschiedenen Constitution ebenfalls leicht und glatt mit 2 Mol. von Diazoverbindungen zu Disazofarbstoffen vereinigt.

Ein besonderes Interesse verdient derjenige Farbstoff, welcher durch Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolchlorid mit 1 Mol.

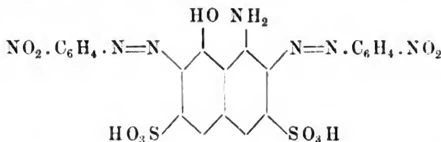
Amidonaphtolmonosulfosäure und darauf folgende Reduction der beiden Nitrogruppen mittelst Schwefelalkalien erhalten wird. Die Affinität zur vegetabilischen Faser wird durch die Einführung der beiden Amidogruppen in ausserordentlichem Maasse gesteigert und überdies gestattet der so erhaltene Farbstoff die weitere Diazotirung und darauf folgende Combination mit Aminen, Phenolen etc., sowohl auf der Faser als in Substanz.

Der nach vorliegendem Verfahren darstellbare Farbstoff unterscheidet sich von den Farbstoffen, welche in der Patentschrift Nr. 65651 beschrieben sind, durch eine völlig verschiedene Constitution.

Während dem Endproducte dieses Verfahrens die Constitution



zukommt, besitzt der aus 2 Mol. p-Nitranilin und 1 Mol. H-Säure entstehende Farbstoff folgende Constitution:



Der vorliegende Farbstoff enthält keine Nitrogruppen mehr, dagegen drei Amidogruppen; mindestens zwei dieser Amidogruppen sind diazotirbar und können abermals mit Phenolen, Aminen etc. combinirt werden, sowohl auf der Faser als auch in Substanz. Es liegt hierin ein ganz besonderer Vorzug und erheblicher technischer Effect gegenüber dem Verfahren des Patentes Nr. 65651.

Beispiel: 27,6 kg p-Nitranilin werden in der üblichen Weise diazotirt und die Diazoverbindung zu einer kalt gehaltenen sodaalkalischen Lösung von 47,8 kg $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure hinzugefügt. Nach beendeter Combination wird die Diazoverbindung aus weiteren 27,6 kg p-Nitranilin zu oben erhaltener Lösung in Gegenwart von Natriumacetat zugegeben. Sobald dann alle Diazoverbindung in Reaction getreten ist, wird der ausgeschiedene, in kaltem Wasser unlösliche Körper abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die auf diesem Wege erhaltene Paste wird in eine Lösung von 100 kg Natriumsulfid eingetragen und die schon in der Kälte vor sich gehende Reaction durch Erwärmen auf 60 bis 70° beendigt. Beim Erkalten krystallisirt der

grösste Theil des Farbstoffes aus, der Rest wird durch Kochsalz niedergeschlagen.

Der trockene Farbstoff bildet ein braunes, metallisch glänzendes Pulver, das sich mässig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser mit blaurother Farbe löst; auf Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbstoffsäure in Form braunrother Flocken gefällt.

In Alkohol ist der Farbstoff schwer löslich mit violettrother Farbe; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit stumpfer, blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen zunächst rothviolett und dann gelbroth wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade in violettrother Nuance, die durch Säuren gelbbraun wird.

Der Farbstoff lässt sich sowohl in Substanz, als auch auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung ist blauviolett. Durch Combination derselben mit Aminen und Phenolen werden blaue bis schwarze Farbstoffe erhalten, die durch Farbkraft und relative Echtheit ausgezeichnet sind.

Derselbe Farbstoff entsteht auch, wenn man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure combinirt und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt, oder dass man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Nr. 84289. Cl. 8. Erzeugung schwarzer Azofarben auf der Faser aus den Tetrazoverbindungen von p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin und anderen Diamidoazoproducten mit einem Naphtalinreste.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 16. December 1894.

Seit einiger Zeit hat die Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser durch Aufdrucken verschiedener Diazoverbindungen auf mit β-Naphtol imprägnirtes Gewebe eine grosse Bedeutung erlangt. In obiger Weise erhält man z. B. rothe Töne mittelst der Diazoverbindung des p-Nitranilins, Bordeauxtöne mittelst der Diazoverbindung des α-Naphtylamins, blaue Färbungen mittelst der Tetrazoverbindung des Dianisidins. Das letztere Verfahren, die Erzeugung blauer Färbungen und Drucke mittelst der Tetrazodiphenoläther (vgl. Patent Nr. 80409, Cl. 8) ist speciell noch dadurch charakterisirt, dass die Tetrazoverbindung bei Gegenwart von Türkischrothölen und Kupfersalzen zur Einwirkung auf das β-Naphtol gebracht wird.

Schwarze Töne nach einer oder der anderen der oben genannten Methoden zu erzeugen, ist indessen bis jetzt noch nicht gelungen, und gerade ein derartiges Verfahren musste, sofern es praktisch verwendbar war, einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiete der Druckerei und Färberei bedeuten.

Wir haben nun die Beobachtung gemacht, dass beim Aufdrucken der Tetrazoproducte gewisser Diamidoazoverbindungen, insbesondere solcher, welche den Naphtalinrest enthalten, auch mit β-Naphtolnatrium imprägnirtes Gewebe roth- bis blauschwarze Färbungen erzielt werden.

Unter den genannten Verbindungen haben wir bis jetzt vorzugsweise p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin und dessen Analoge verwendet. Die so erzeugten Färbungen sind aber trotz ihrer guten Waschechtheit noch ziemlich stumpf und weisen keine grösseren Ansprüchen genügende Lichtechtheit auf. Versetzt man jedoch, ähnlich wie bei der Erzeugung des sogen. Dianisidinblaus, die Tetrazolösung oder deren Druckfarbe mit Kupfersalzen, so erhält man weit intensivere reinschwarze Töne, welche nicht nur eine vorzügliche Waschechtheit besitzen, sondern auch noch durch grössere Klarheit und hervorragende Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Als Beispiel für die Erzeugung dieser schwarzen Töne durch Druck geben wir das Folgende:

44 g β-Naphtol werden warm in 83 ccm Natronlauge von 22° B. und 300 ccm Wasser gelöst. Nach Zusatz von 100 g ricinusölsaurem Ammoniak wird die Masse unter Rühren in 95 g Traganthschleim (65 : 1000) eingetragen. Man fügt 20 g essigsaures Natron hinzu und bringt das Ganze mittelst Wasser auf 1 Liter. Mit dieser Lösung wird der Baumwollfarbstoff in geeigneter Weise imprägnirt und dann getrocknet. Behufs Darstellung der Tetrazolösung werden zunächst 41 g einer 18 proc. Paste von p-Amidobenzol-azo-α-naphtylamin mit 10 g Salzsäure von 22° B. und 11 g Wasser in Lösung gebracht; man fügt 21 g Eiswasser und 2 g Salzsäure von 22° B. hinzu und lässt langsam 29 ccm Nitritlösung (145 g im Liter) einfliessen. Die so erhaltene Tetrazolösung wird nach dem Versetzen mit 4,5 ccm Kupferchloridlösung von 40° B. in 118 g Stärketraganthverdickung eingerührt und die erhaltene Druckpaste alsdann auf das, wie erwähnt, hergestellte Baumwollgewebe aufgedruckt.

Das Verfahren kann auch dahin abgeändert werden, dass man das mit β-Naphtol in der oben angegebenen Weise imprägnirte oder bedruckte Gewebe in Lösungen bringt, welche die Tetrazoverbindungen des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins bezw. anderer Diamidoazoproducte in Gegenwart von Kupfersalzen enthalten.

Die in genannter Weise erzielten Färbungen lassen sich verschiedentlich nuanciren. Beispielsweise kann man zu der obigen Druckpaste auch andere für Naphtoldruck verwendbare Diazo- oder Tetrazoverbindungen zufügen und ist so im Stande, eine ganze Reihe der

verschiedensten und werthvollsten Nuancen zu erzeugen; durch Zusatz der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenoläthers erhält man sehr schöne blaustichig schwarze Töne.

Gleichfalls wasch- und lichtechte schwarze Färbungen werden erzeugt, wenn man in obigem Beispiele an Stelle des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins das Diamidoazonaphtalin oder die Derivate dieser Diamidoazoproducte, wie Amidobenzolazoamidonaphtol, Amidobenzolazoamidonaphtoläther, Amidotoluolazo-α-naphtylamin, Amidotoluolazoamidonaphtol, Amidotoluolazoamidonaphtoläther, Amidonaphtalinazoamidonaphtol, Amidonaphtalinazoamidonaphtoläther etc. verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von wasch- und lichtechten schwarzen Azofarben durch Druck und Färberei unter Verwendung der Tetrazoverbindungen von Diamidoazoproducten, welche einen Naphtalinrest enthalten, darin bestehend, dass man gemäss Patent Nr. 80409 die genannten Tetrazoverbindungen auf β-Naphtolnatrium bei Gegenwart von Türkischrothölen oder ähnlich wirkenden Substanzen und Kupfersalzen einwirken lässt.
2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen aus:
   Amidobenzolazo-α-naphtylamin,
   Amidobenzolazoamidonaphtol,
   Amidobenzolazoamidonaphtoläther,
   Amidotoluolazo-α-naphtylamin,
   Amidotoluolazoamidonaphtol,
   Amidototuolazoamidonaphtoläther,
   Diamidoazonaphtalin,
   Amidonaphtalinazoamidonaphtol bezw.
   Amidonaphtalinazoamidonaphtoläther.

Nr. 84292. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen mittelst $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
Vom 28. Januar 1894.

Die Chromotropsäure und die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829 besitzen die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. Diazoverbindung zu vereinigen. An Stelle des 2. Mol. Diazoverbindung kann auch 1 Mol. Tetrazoverbindung treten; die so entstehenden, noch weiter kuppelungsfähigen Körper liefern beim Combiniren mit Amido- und Azokörpern Dis- und Trisazofarbstoffe. So erhältliche Farbstoffe bilden den Gegenstand der Patente Nr. 59161, 73170 und 81573.

Es wurde nun gefunden, dass man zu schwarzen, direct ziehenden Baumwollfarbstoffen gelangt, wenn man die aus 1 Mol. Tetrazoverbin-

dung und 1 Mol. eines Azofarbstoffes, gebildet aus 1 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, entstehenden Zwischenkörper mit 1 Mol. eines Chrysoidins oder dessen Sulfo- oder Carbonsäuren weiter kuppelt. Unter Chrysoidinen sind hier die durch Kuppelung von 1 Mol. m-Diamin mit 1 Mol. Diazoverbindung entstehenden, meist braunen Monoazofarbstoffe zu verstehen.

Zu den gleichen Farbstoffen gelangt man auch, wenn man aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. eines Monoazofarbstoffes aus Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin einen Trisazofarbstoff herstellt und auf diesen 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt. Der zur Verwendung gelangende Monoazofarbstoff aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S wird nach dem Verfahren der Patente Nr. 54116 bezw. Nr. 73551 dargestellt. Ferner kann man aus dem Tetrazofarbstoffe aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin durch Einwirkung von 2 Mol. Diazoverbindung jene Farbstoffe erhalten. Schliesslich lassen sich die gleichen Farbstoffe noch herstellen, indem man auf den Trisazofarbstoff aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. eines Chrysoidins 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt.

Die so erhaltenen Farbstoffe enthalten mindestens vier Azogruppen und bilden meist grauschwarze, metallglänzende Pulver. Sie ziehen leicht auf ungebeizte Baumwolle und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen direct färbenden braunen bis schwarzen Baumwollfarbstoffen namentlich durch grössere Lichtechtheit aus.

Zur Darstellung der neuen Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

1. Die aus 1,84 kg Benzidin auf die übliche Weise bereitete Tetrazolösung wird mit einer mit 3 kg Soda versetzten Lösung des Azofarbstoffes aus 2,25 kg diazotirter Naphthionsäure und der entsprechenden Menge Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S vereinigt, indem man die Farbstofflösung in die Tetrazolösung giesst oder auch umgekehrt verfährt. Es bilden sich hierbei Zwischenkörper von dunkelvioletter Farbe; sowohl der bei Anwendung von Chromotropsäure entstehende, als der aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S scheidet sich zum grössten Theil aus. Wenn die Bildung des Zwischenkörpers beendigt ist, lässt man unter kräftigem Rühren die mit 1 kg Soda versetzte Lösung des Chrysoidins einwirken, welches aus 1,08 kg m-Phenylendiamin und der zur Bereitung des Chrysoidins nöthigen Menge diazotirter Amidonaphtolmonosulfosäure G hergestellt wird. Nach einigen Stunden ist die Bildung des gewünschten Farbstoffes beendigt, welcher dann auf die übliche Weise isolirt und gereinigt wird. Die wässerige Lösung des Farbstoffes aus Chromotropsäure zeigt eine schwarzblaue Farbe, während der Dioxynaphtalinmonosulfosäure-S-Farbstoff sich mit trübvioletter Farbe in Wasser löst.

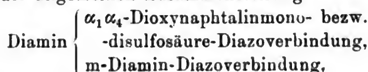
	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Violettbraun	Grünlich blau	Braunschwarzer Niederschlag	Schwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) / m-Phenylendiamin + Amidonaphtolmonosulfosäure S (diaz.)	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Violett	Blau	Röthlichblauer Niederschlag	Bläulichschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grauschwarzes Pulver mit schwarzem Metallglanz	Violettbraun	Schwarzblau	Graubrauner Niederschlag	Röthlichschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + β-Naphtylamin (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grünlich grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Röthlichbraun	Schwarzblau	Röthlichbrauner Niederschlag	Braun
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + α-Naphtylamin (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grünlich grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Braun	Schwarzblau	Röthlichbrauner Niederschlag	Braun
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Rothbraun	Grünlich Schwarzblau	Grünbrauner Niederschlag	Röthlichschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Toluidin (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Violettbraun	Schwarzblau	Brauner Niederschlag	Röthlichgrau
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Anilin (diaz.) / m-Phenylendiamin + Sulfanilsäure (diaz.)	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Braun	Grünlich Schwarzblau	Grauer Niederschlag	Braun
Benzidin + Chromotropsäure + Naphthionsäure (diaz.) / m-Phenylendiamin + Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.)	Grauschwarzes Pulver	Trübes Blauviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Röthlichschwarz

2. 2,12 kg Tolidin werden auf die übliche Weise diazotirt und die Diazolösung mit einer 3 kg Soda enthaltenden Lösung des Azofarbstoffes aus 2,25 kg diazotirter Naphthionsäure und der entsprechenden Menge Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S unter kräftigem Rühren zusammengebracht. Wenn die Bildung des Zwischenkörpers beendigt ist, lässt man die Lösung von 1,08 kg m-Phenylendiamin hinzufliessen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Bildung des Trisazofarbstoffes beendet. Man fügt alsdann der Farbstofflösung 1 kg Soda zu und lässt eine aus 2,31 kg sulfanilsaurem Natron auf die übliche Weise bereitete Paste von Diazobenzolsulfosäure hinzufliessen. Die Isolirung und Reinigung des Farbstoffes geschieht wie bei 1.

3. Eine aus 1,84 kg Benzidin bereitete Tetrazolösung wird zur Bildung eines Zwischenkörpers mit einer 3 kg Soda enthaltenden Lösung von 3,64 kg chromotropsaurem Natron oder der entsprechenden Menge dioxynaphtalinsulfosaurem Natron zusammengebracht und, wenn die Reaction beendigt, eine Lösung von 1,08 kg m-Phenylendiamin hinzugefügt. Wenn der Tetrazofarbstoff fertig gebildet ist, setzt man weitere 1,5 kg Soda zu und lässt unter gutem Rühren einen aus 4,62 kg sulfanilsaurem Natron hergestellten Brei von Diazobenzolsulfosäure einwirken, welch letztere sich an die im Tetrazofarbstoff gebundene Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S und an das m-Phenylendiamin anlagert. Die Isolirung und Reinigung des Farbstoffes wird auf die übliche Weise bewerkstelligt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung brauner bis schwarzer Baumwollazofarbstoffe der allgemeinen Zusammenstellung



$$\text{Diamin}\begin{cases}\alpha_1\alpha_4\text{-Dioxynaphtalinmono- bezw.}\\ \quad\text{-disulfosäure-Diazoverbindung,}\\ \text{m-Diamin-Diazoverbindung,}\end{cases}$$

darin bestehend, dass man

a) die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. Azofarbstoff, letzterer erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Chromotropsäure bezw. nach dem Verfahren der Patente Nr. 54116 bezw. 73551 auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S gebildeten Zwischenkörper mit 1 Mol. eines Chrysoidins oder dessen Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigt, oder dass man

b) auf den Trisazofarbstoff — gebildet aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. eines Azofarbstoffes, dieser erhalten aus 1 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. Chromotropsäure bezw. nach dem Verfahren der Patente Nr. 54116 bezw. 73551 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, und 1 Mol. m-Diamin — 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt, oder dass man

c) den Azofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin mit 2 Mol. Diazoverbindung vereinigt, oder

d) auf den Trisazofarbstoff — gebildet aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. eines Chrysoidins — 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens zur Herstellung folgender Combinationen:

Benzidin + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Anilin (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Toluidin (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — α-Naphtylamin (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — β-Naphtylamin (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Tolidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.).

Nr. 84389. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Sechster Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 18. März 1894.

I. Ersetzt man in dem Beispiel I. der Patentschrift Nr. 81202 die Diazoverbindung des Anilins durch diejenige des β-Naphtylamins,

so wird das Kaliumsalz des β-Naphtylnitrosamins erhalten; man kann auch das Verfahren in der Weise modificiren, dass man die Lösung der Diazoverbindung in die erhitzte Lauge einträgt. Das Natriumsalz ist, wie bei anderen Nitrosaminen primärer Basen, auch hier schwerer löslich als das Kaliumsalz und daher zur Abscheidung besonders geeignet.

Beispiel: 10 Gewthle. einer 10proc. Lösung von β-Diazonaphtalinchlorid werden in eine auf 120° C. erhitzte Lösung von 25 Gewthln. Kalihydrat in 5 Gewthln. Wasser unter gutem Rühren langsam eingetragen, wobei das in der concentrirten Kalilauge sehr schwer lösliche Nitrosaminkalium sich an der Oberfläche in Form glänzender, grauer Körner abscheidet. Nach dem Eintragen der Diazolösung wird die Temperatur der Schmelze noch so lange auf 120° C. gehalten oder auf 150° C. gesteigert, bis mit Hülfe der Naphtolprobe Diazonaphtalinkalium nicht mehr nachweisbar ist. Das abgeschiedene β-Naphtylnitrosaminkalium wird noch heiss von der Mutterlauge getrennt und nach dem Pressen zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst und mit Kochsalz als Natriumsalz in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen gefällt.

II. In dem Zusatzpatente Nr. 81204 ist ein Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen beschrieben, darin bestehend, dass man die Nitrosoverbindungen der Säurederivate dieser Amidoverbindungen mit Alkalien behandelt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium gemischt, keine Farbstoffbildung mehr giebt.

Es hat sich gezeigt, dass auch die Nitrosoverbindungen der Säurederivate des β-Naphtylamins nach diesem Verfahren in das Nitrosamin des β-Naphtylamins übergeführt werden können.

Beispiel: 50 Gewthle. einer 20proc. wässerigen Paste der Nitrosoverbindung des Acet-β-naphtalids werden in 140 Gewthle. gepulverten Kalihydrats eingerührt und damit verarbeitet, bis ein gleichmässiger dicker Brei entstanden ist. Dieser wird sodann auf 120 bis 130° C. erhitzt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser mit β-Naphtolnatriumlösung keinen Farbstoff mehr giebt, was nach ca. 15 Minuten langem Erhitzem der Fall ist. Nachdem die Masse auf 50° C. abgekühlt ist, wird das α-Naphtylnitrosaminkalium durch Absaugen und Pressen von der Kalilauge abgetrennt. Durch Lösen in Wasser und Filtriren kann man das β-Naphtylnitrosaminkalium von einer geringen Menge unlöslichen Nebenproductes trennen und aus der Lösung durch Kalihydrat als Kalisalz oder durch Natronhydrat oder Kochsalz in der Form des schwerer löslichen Natronsalzes abscheiden. Die Bildung des β-Naphtylnitrosaminkaliums findet auch schon bei Temperaturen unterhalb 100° C., jedoch bedeutend langsamer statt.

Patentansprüche:

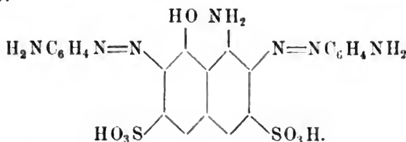
1. Die specielle Ausführungsform des in Anspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 78874 und Anspruch 3. des Zusatzpatentes Nr. 81202 geschützten Verfahrens behufs Darstellung von Salzen des β-Naphtylnitrosamins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung des β-Naphtylamins mit Lösungen von Aetzalkalien erhitzt, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, keinen Farbstoff mehr bildet.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 78874 und des Zusatzpatentes Nr. 81204 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Nitrosoverbindungen der Säurederivate des β-Naphtylamins mit Lösungen von Aetzalkalien behandelt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, mit β-Naphtolnatrium gemischt, keine Farbstoffbildung mehr zeigt.

Nr. 84390. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus dem primären Disazofarbstoff aus p-Phenylendiamin und Amidonaphtoldisulfosäure H.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 21. Februar 1895.

Reducirt man den Azofarbstoff aus 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H mit Schwefelnatrium oder ähnlich wirkenden Reductionsmitteln, so erhält man ein Product von folgender Constitution:



Dieselbe Verbindung kann auch erhalten werden durch Combination von 2 Mol. diazotirtem Acetyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und Verseifung des entstehenden Körpers mit Alkalien oder Mineralsäuren.

Sie ist in trockenem Zustande ein metallisch glänzendes, schwarzes Pulver, das sich in Wasser mit indigoblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauschwarzer Farbe löst, welche beim Verdünnen in Blau übergeht; bei stärkerem Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Das Product besitzt Farbstoffcharakter und färbt Baumwolle direct in schwarzgrünen Nuancen an.

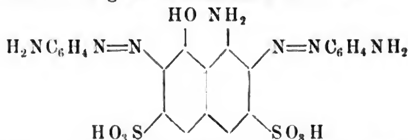
Der vorerwähnte Körper lässt sich durch Behandeln mit Nitrit leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, die in Wasser mässig leicht mit schwarzblauer Farbe löslich ist und sich mit Aminen und Phenolen zu Farbstoffen vereinigt, welche durch eine ausgesprochene Affinität zur vegetabilischen Faser und durch grosse Licht- und Säureechtheit ausgezeichnet sind.

Beispiele: 14 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Farbstoffes werden mittelst 3,5 kg Nitrit und 20 kg Salzsäure in die Tetrazoverbindung übergeführt; man lässt diese in eine immer alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg Toluylendiamin einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus. Nach längerem Stehen wärmt man auf und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung aus; nach dem Trocknen erhält man ihn in Form eines schwarzen, metallisch glänzenden Pulvers, das sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe leicht löst. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in intensiv schwarzen Tönen an, die durch Tiefe der Nuance und durch grosse Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiele das Toluylendiamin durch eine entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle schwarzblau färbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Farbstoffen aus der Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel gekennzeichneten Productes



   darin bestehend, dass man dieselbe mit Phenolen, Aminen und Amidophenolen combinirt.
2. Als besondere Ausführungsformen des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. Toluylendiamin bezw. β-Naphtol.

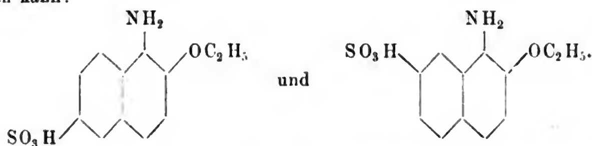
Nr. 84460. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 10. December 1891.

In der Patentschrift Nr. 58306 ist gezeigt, dass bei den Farbstoffen der Naphtolschwarzreihe das in Mittelstellung befindliche

α-Naphtylamin durch die beiden folgenden Sulfosäuren ersetzt werden kann:



Es hat sich nun gezeigt, dass die Anwendbarkeit dieser Säuren zu dem gedachten Zwecke von der Stellung der Sulfogruppen abhängt und dass auch die nicht äthoxylirten Säuren, die $\alpha_1 \beta_3$- und $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure, in Mittelstellung verwendet werden können. Die Darstellung von Farbstoffen dieser Art ist durch das Patent Nr. 73901 geschützt, und zwar handelt es sich dort um die Combinationen von Diazosulfosäuren (Naphthionsäure) mit der $\alpha_1 \beta_4$-Säure und weitere Kuppelung mit Aminen (α-Naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin etc.). Andere werthvolle Combinationen erhält man, indem man unsulfirte oder sulfirte Diazokörper mit der $\alpha_1 \beta_4$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen, wie β-Naphtol, seinen Sulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren combinirt; oder indem man Diazocarbonsäuren mit der $\alpha_1 \beta_4$-Säure verbindet und dann weiter mit Phenolen oder Aminen combinirt.

Die neuen Combinationen sind denjenigen der Patentschrift Nr. 73901 in Bezug auf Beständigkeit gegen chemische Einwirkungen und gegen Licht wesentlich überlegen.

Die Farbstoffe, welche Amine als Endcomponente enthalten, sind durchweg sehr säureunbeständig, d. h. sie zersetzen sich beim Kochen in saurem Färbebade; ferner sind sie vollständig schwefelunecht. Bei Anwendung von Phenolen erhält man jedoch vollkommen säureechte Producte, die man auf geschwefelte Wolle färben kann und die auch dann der schwefligen Säure widerstehen, wenn die gefärbte Wolle zugleich mit ungefärbter der Schwefelbleiche ausgesetzt wird. Wird andererseits Amidosalicylsäure an Stelle der Naphthionsäure als erste Componente angewendet, so erlangen die Producte die werthvolle Eigenschaft, auf chromgebeizte Wolle zu färben und sich, wenn direct gefärbt, durch Chromsalze oder Chromate nachträglich fixiren zu lassen.

Solche Färbungen sind dann vollkommen walkecht. Die betreffenden Combinationen können in Folge dessen für Walkwaare verwendet werden, was bei den Farbstoffen des Patentes Nr. 73901 nicht möglich ist.

Die Tabelle auf folgender Seite giebt einen Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen Farbstoffgruppen.

I. Farbstoffe aus unsulfirten Diazoverbindungen.

Beispiel: 14,3 kg α-Naphtylamin werden diazotirt und die Diazoverbindung in die Lösung von 25 kg des Natronsalzes der $\alpha_1 \beta_4$-Naphtyl-

			Verhalten der Färbungen auf Wolle gegen			
	Erste Componente	Endcomponente	Mineralsäuren	schweflige Säure	Chrombeizen	Licht
Patent Nr. 73901	Naphthionsäure	α-Naphtylamin	beim Kochen zersetzt	wird braun	unverändert	ziemlich schlecht lichtecht
Patent Nr. 73901	Naphthionsäure	Alkyl-α-naphtylamin	beim Kochen zersetzt	wird braun	unverändert	ziemlich schlecht lichtecht
Patent Nr. 73901	Naphthionsäure	Phenyl-α-naphtylamin	schon bei gelinder Behandlung zersetzt	wird gelb	unverändert	sehr lichtunecht
Patent Nr. 73901	Naphthionsäure	β-Naphtylamin	schon bei gelinder Behandlung zersetzt	wird gelb	wird zerstört	sehr lichtunecht
Patent Nr. 73901	Naphthionsäure	Alkyl-β-naphtylamin	schon bei gelinder Behandlung zersetzt	wird gelb	wird zerstört	sehr lichtunecht
Vorliegendes Patent	Naphthionsäure	β-Naphtoldisulfosäure R	unverändert	unverändert	unverändert	lichtecht
Vorliegendes Patent	Naphthionsäure	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	unverändert	unverändert	unverändert	lichtecht
Vorliegendes Patent	Naphthionsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	unverändert	wird etwas röthlicher	unverändert	hervorragend lichtecht
Vorliegendes Patent	p-Amidosalicylsäure	Naphtol und dessen Sulfosäuren	unverändert	unverändert	die Intensität wird erhöht und die Färbungen walkecht	lichtecht
Vorliegendes Patent	p-Amidosalicylsäure	α-Naphtylamin und Aethyl-α-naphtylamin	bei chromirten Färbungen unverändert	bei chromirten Färbungen unverändert	die Intensität wird erhöht und die Färbungen walkecht	lichtecht
Vorliegendes Patent	p-Amidosalicylsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	bei chromirten Färbungen unverändert	bei chromirten Färbungen unverändert	die Intensität wird erhöht und die Färbungen walkecht	lichtecht

aminsulfosäure eingetragen. Zur Beendigung der Reaction wird die freie Mineralsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Die ausgeschiedene Amidoazosulfosäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit 7 kg Nitrit versetzt und mit Salzsäure ausgesäuert. Die Diazoazoverbindung ist schwer löslich. Sie wird abfiltrirt und in die alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg β-Naphtoldisulfosäure R eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt Wolle blauschwarz. In analoger Weise erhält man Farbstoffe aus den Diazoverbindungen des Anilins und seiner Homologen oder aus anderen Naphtolderivaten. Die Nuancen solcher Combinationen sind folgende:

Combinirt mit $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure und mit	Diazoverbindung von:			
	Anilin	p-Toluidin	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
	färbt Wolle in saurem Bade			
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz	violettschwarz	blauschwarz	schwarz
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violettschwarz	violettschwarz	schwarz (röthlich)	schwarz (röthlich)
γ-Amidonaphtolsulfosäure	grauschwarz	grauschwarz	tiefschwarz	tiefschwarz

II. Farbstoffe aus sulfirten Diazoverbindungen.

Beispiel: 24,5 kg naphthionsaures Natron werden in 300 Liter Wasser gelöst und diazotirt; man lässt dann die neutrale Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure einfliessen und fügt einen Ueberschuss von essigsaurem Natron hinzu. Die gebildete Amidoazodisulfosäure bleibt mit brauner Farbe gelöst. Giebt man nun Salzsäure und 7 kg Nitrit hinzu, so wird die schwer lösliche Diazoazodisulfosäure gebildet. Letztere wird in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure eingetragen. Der Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle blauschwarz.

Die Naphthionsäure kann durch andere Monosulfosäuren ersetzt werden, ferner die Naphtolsulfosäure durch andere Naphtolderivate. Die Nuancen einiger Ausführungsformen ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Combinirt mit $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure und mit	Diazoverbindung von:		
	Sulfanilsäure	o-Toluidinsulfosäure	Naphthionsäure
	färbt Wolle in saurem Bade		
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz	violett (schwärzlich)	blauschwarz
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violettschwarz	violett (schwärzlich)	blauschwarz
γ-Amidonaphtolsulfosäure	grauschwarz	grauschwarz	tiefschwarz

oder: 34,7 kg α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure werden diazotirt und in die Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Der Amidoazokörper bildet sich sofort. Er wird durch Diazotirung in die braun gefärbte, durch Kochsalz fällbare Diazoazotrisulfosäure verwandelt. Wird diese in eine alkalische Lösung von 36 kg β-Naphtoldisulfosäure R eingetragen, so entsteht ein sehr leicht löslicher Farbstoff, der durch Aussalzen abgeschieden wird. Er färbt Wolle blauschwarz.

Statt α-Naphtylamindisulfosäure kann β-Naphtylamindisulfosäure, statt R-Salz ein anderes Naphtolderivat verwendet werden.

Werthvolle Combinationen sind die folgenden:

Combinirt mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure und mit	Diazoverbindung von: α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	Diazoverbindung von: β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure
	färbt Wolle in saurem Bade	
β-Naphtol	violettschwarz	violettschwarz
$\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure	violettschwarz	violettschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	blauschwarz	blauschwarz

III. Farbstoffe aus carboxylirten Diazoverbindungen.

Beispiel: 20 kg p-Amidosalicylsäure werden diazotirt und die Diazoverbindung in eine Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Die nach etwa 24 Stunden gebildete Amidoazosulfocarbonsäure wird in Alkalien gelöst und mit Hülfe von 7 kg Nitrit diazotirt. Die gebildete, schwer lösliche, braun gefärbte Diazoazosulfocarbonsäure wird in die verdünnte Lösung von 17 kg Monoäthyl-α-naphtylamin in 12 kg Salzsäure eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet. Man macht dann mit Soda alkalisch und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Er färbt chromgebeizte Wolle, sowie Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Ersetzt man das Aethyl-α-naphtylamin durch andere Componenten, so erhält man gleichfalls Farbstoffe, welche Wolle sowohl direct, als auch unter Anwendung von Chrombeizen färben.

Werthvolle Resultate geben die folgenden Endcomponenten:

Amidosalicylsäure combinirt mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure und mit	färbt chromgebeizte Wolle
β-Naphtol	blauschwarz
$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	blauschwarz (röthlich)
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blauschwarz
$\alpha_1\beta_2$-Naphtolsulfosäure	blauschwarz
$\alpha_1\beta_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäure	schwarzblau
α-Naphtylamin	violettschwarz
Aethyl-α-naphtylamin	blauschwarz
γ-Amidonaphtolsulfosäure	schwarzgrün

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, gemäss dem durch Patent Nr. 73901 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass

a) unsulfirte Diazokörper oder Diazosulfosäuren mit jener Säure verbunden, die entstehenden Amidoazomono- bezw. -polysulfosäuren weiter diazotirt und mit Phenolen verbunden werden;

b) Diazocarbonsäuren mit jener Säure verbunden, die entstehenden Amidoazosulfocarbonsäuren weiter diazotirt und mit Phenolen oder Aminen verbunden werden.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

die Diazoverbindungen von Anilin, p-Toluidin, α- oder β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Naphthionsäure mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazomono- bezw. -disulfosäuren verbunden werden mit β-Naphtoldisulfosäure R, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure;

die Diazoverbindungen von $\alpha_1\beta_2\beta_4$- oder $\beta_1\beta_2\beta_4$-Naphtylamindisulfosäure mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazotrisulfosäuren verbunden werden mit β-Naphtol, $\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R;

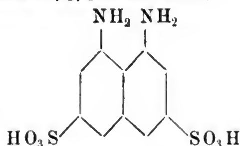
die Diazoverbindung von p-Amidosalicylsäure mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindung der entstehenden Diazoazosulfocarbonsäure verbunden wird mit β-Naphtol, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäure, α-Naphtylamin, Aethyl-α-naphtylamin, γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Nr. 84461. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffes.

Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

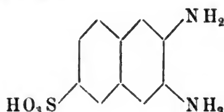
Vom 25. October 1894.

In der Patentschrift Nr. 63507 ist ein Verfahren beschrieben, um aus $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,



durch Einwirkung von 2 Mol. Nitrodiazobenzol Disazofarbstoffe zu gewinnen, welche Wolle in saurem Bade blauschwarz färben.

Es wurde nun gefunden, dass sich die $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-monosulfosäure,



durch Kuppelung mit 2 Mol. Nitrodiazobenzolchlorid und folgende Reduction mittelst Schwefelalkalien in einen Disazofarbstoff überführen lässt, welcher ungebeizte Baumwolle direct färbt. Er unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den Farbstoffen der Patentschrift Nr. 63507, welche keine Affinität zur vegetabilischen Faser besitzen. Die Affinität zur vegetabilischen Faser wird durch die Einführung der beiden Amidogruppen wesentlich bedingt und überdies gestattet der so erhaltene Farbstoff die weitere Diazotirung und darauffolgende Combination mit Phenolen u. s. w., sei es auf der Faser, sei es in Substanz.

Beispiel: 27,6 kg p-Nitranilin werden in der üblichen Weise in die Diazoverbindung übergeführt und diese zu einer kalt gehaltenen Lösung von 26 kg $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure hinzugefügt. Es bildet sich sofort das einfache Combinationsproduct als ein rothbrauner Niederschlag, dessen Farbe unter Einwirkung des zweiten Molecüls Nitrodiazobenzolchlorids nach und nach in Violett übergeht. Nach ca. zweistündigem Rühren ist die Reaction beendet. Durch Zugabe von Natriumacetat kann dieselbe übrigens beschleunigt werden. Der Farbstoff wird filtrirt und gut ausgewaschen, die feine Paste wird darauf in eine Lösung von 50 kg Natriumsulfid eingetragen und das Gemisch bei 60 bis 70° ca. eine Stunde digerirt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Farbstoffes aus, der Rest wird durch Kochsalz niedergeschlagen.

Der trockene Farbstoff bildet ein braunes, metallisch glänzendes Pulver, das sich mässig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser mit blaurother Farbe löst; auf Zusatz von mineralischen Säuren wird die Farbstoffsäure in Form gelbrother Flocken gefällt. In Alkohol ist der Farbstoff sehr schwer löslich mit blaurother Farbe; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schwarzblauer Farbe auf, die beim Verdünnen zunächst violett und dann gelbroth wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade in rothvioletter Nuance, die durch Säuren gelbbraun wird.

Der Farbstoff lässt sich sowohl in Substanz als auch auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung ist blauviolett. Durch Combination derselben mit Aminen und Phenolen werden blaue bis schwarze Farbstoffe erhalten, die durch Intensität, ausserordentliche Waschechtheit und durch Lichtbeständigkeit ausgezeichnet sind.

Derselbe Farbstoff entsteht auch, wenn man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure combinirt und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt oder dass man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Nr. 84546. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 75258 vom 19. März 1892.

Vom 11. März 1894.

Nach dem vorliegenden Verfahren wird eine Reihe neuer Nigrotinsäurefarbstoffe erhalten, welche den Charakter der in der Patentschrift Nr. 75258 beschriebenen Farbstoff zeigen, aber zum Theil noch sattere und waschechtere Farben liefern, und welche gestatten, die ungebeizte Baumwollfaser in allen Schattirungen von braunschwarz bis grünschwarz anzufärben.

Zur Erläuterung des Verfahrens werden folgende Beispiele angeführt:

Nach Beispiel 1. und 2. entstehen zunächst eine Reihe von Farbstoffderivaten der Nigrotinsäure, welche, wie die Farbstoffe der Patente Nr. 64398, 80003 und 75762, die Amidonaphtolsulfosäuren der Patente Nr. 53076, 53023 und 67062 in Mittelstellung enthalten.

Beispiel I.

Gemischter Disazofarbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Nigrotinsäure und 1 Mol. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 53023), Weiterdiazotirung des so erhaltenen Farbstoffes mit 1 Mol. Nitrit und Combination mit 1 Mol. m-Phenylendiamin.

61,3 Thle. Benzidin werden, wie üblich, diazotirt und die Tetrazolösung wird in eine sodaalkalische Lösung von 94,6 Thln. Nigrotinsäure unter Umrühren eingetragen. Die Flüssigkeit wird hierauf eine halbe Stunde stehen gelassen und dann in eine sodaalkalische Lösung von 125 Thln. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) eingerührt.

Nach mehrstündigem Stehen salzt man den Farbstoff aus und filtrirt ihn ab. Man löst ihn in heissem Wasser, versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung mit einer Auflösung von 23 Thln. Natriumnitrit und fügt dann langsam 270 Thle. Salzsäure unter Umrühren hinzu. Nach zweistündigem Stehen trägt man die Diazoflüssigkeit in eine sodaalkalische Lösung von 39 Thln. m-Phenylendiamin ein und rührt

während mehrerer Stunden. Hierauf wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Er stellt ein metallglänzendes, braunschwarzes Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Beispiel II.

Gemischter Disazofarbstoff aus 1 Mol. Tolidin, 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G und 1 Mol. Nigrotinsäure, Weiterdiazotirung des so erhaltenen Farbstoffes mit 1 Mol. Nitrit und Combination mit 1 Mol. m-Amidophenol.

Die Tetrazoverbindung aus 70,6 Thln. Tolidin wird zu einer sodaalkalischen Lösung von 79,6 Thln. Amidonaphtolmonosulfosäure G zugegeben. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, fügt man unter Umrühren eine sodaalkalische Lösung von 104 Thln. Nigrotinsäure hinzu. Nach 12 stündigem Stehen wird der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, in warmem Wasser gelöst, mit 23 Thln. Natriumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen 220 Thle. Salzsäure unter Umrühren zugefügt. Nach zweistündigem Umrühren lässt man den diazotirten Farbstoff in eine sodaalkalische Lösung von 39,6 Thln. m-Amidophenol einlaufen und 12 Stunden stehen. Der getrocknete Farbstoff stellt ein braunschwarzes Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz.

An Stelle von 61,3 Thln. Benzidin bezw. von 70,6 Thln. Tolidin kann man im Beispiel 1. und 2. anwenden: 76 Thle. Aethoxybenzidin (Patent Nr. 46134) oder 81,3 Thle. Dianisidin.

An Stelle von 39 Thln. m-Phenylendiamin bezw. 39,6 Thln. m-Amidophenol können angewendet werden: 44 Thle. m-Toluylendiamin 39,6 Thle. Resorcin oder Gemische dieser Verbindungen; endlich an Stelle von 125 Thln. $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) im Beispiel 1: 87,6 Thle. Amidonaphtolmonosulfosäure G, 125 Thle. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) oder 111 Thle. Amidooxynaphtoëmonosulfosäure (saures Natronsalz), und an Stelle von 79,6 Thln. Amidonaphtolmonosulfosäure G (Patent Nr. 53076) im Beispiel 2: 113,6 Thle. $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz), Patent Nr. 53023, 113,6 Thle. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \alpha_3$-disulfosäure (saures Natronsalz), Patent Nr. 67062 oder 101,6 Thle. Amidooxynaphtoëmonosulfosäure (saures Natronsalz), Patent Nr. 69740.

Beispiel III.

Polyazofarbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. des Combinationsproductes aus 1 Mol. diazotirter $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. m-Toluylendiamin und 1 Mol. Nigrotinsäure.

85,25 Thle. $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) werden in heissem Wasser gelöst, zu der auf 0 bis 5° abgekühlten

Lösung werden 82 Thle. Salzsäure hinzugefügt, und hierauf wird mit einer Lösung von 17,25 Thln. Natriumnitrit diazotirt.

Nach kurzem Stehen scheidet sich die gelb gefärbte Diazoverbindung ab, welche in eine sodaalkalische Lösung von 30,5 Thln. m-Toluylendiamin unter Umrühren eingegossen wird. Das Combinationsproduct wird nicht isolirt, sondern nach mehrstündigem Stehen mit einer aus 46 Thln. Benzidin hergestellten Tetrazodiphenyllösung versetzt. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, wird es in sodaalkalischer Lösung mit 78 Thln. Nigrotinsäure combinirt.

Der entstandene Farbstoff wird nach 12 stündigem Stehen ausgesalzen, abfiltrirt, abgepresst und getrocknet und stellt ein dunkles, metallglänzendes Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle blauschwarz anfärbt.

Beispiel IV.

Polyazofarbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Nigrotinsäure und 1 Mol. des Combinationsproductes, erhalten aus 1 Mol. diazotirter $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. m-Toluylendiamin.

Das nach Beispiel 1. aus 46 Thln. Benzidin und 71 Thln. Nigrotinsäure erhaltene Zwischenproduct wird in die alkalisch gehaltene Lösung des Farbstoffes, welcher aus 85,25 Thln. diazotirter $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz) durch Combination mit 30,5 Thln. m-Toluylendiamin erhalten wird, eingerührt.

Nach 12 Stunden wird der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Baumwolle etwas rothstichiger blauschwarz als der nach Beispiel 1. erhaltene Farbstoff.

Statt des Farbstoffes aus diazotirter $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit m-Toluylendiamin können in den Beispielen 3. und 4. die entsprechenden Farbstoffe aus 27 Thln. m-Phenylendiamin, 27,2 Thln. m-Amidophenol und 27,8 Thln. Resorcin angewendet werden.

Ebenso kann die diazotirte $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch die diazotirte Amidonaphtolsulfosäure G ersetzt werden.

Statt 46 Thln. Benzidin endlich kann man in den Beispielen 3. und 4. verwenden: 53 Thle. Tolidin, 58 Thle. Aethoxybenzidin (Patent Nr. 46134) und 61 Thle. Dianisidin.

Die Farbstoffnuancen der so erhaltenen Farbstoffe sind in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt.

Die correspondirenden, nach Anspruch 2. erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von den in umstehender Tabelle zusammengestellten Farbstoffen durch den bräunlichen Ton ihrer Nuancen.

Patentansprüche:

1. Abänderung des durch Patent Nr. 75258 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die gemischten Disazofarbstoffe,

Weiterdiazotirung mit 1 Mol. Nitrit der gemischten Disazofarbstoffe, erhalten aus:	Combination der weiter diazotirten Farbstoffe mit			
	1 Mol. m-Phenylendiamin	1 Mol. m-Toluylendiamin	1 Mol. m-Amidophenol	1 Mol. Resorcin
1 Mol. Benzidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G	schwarz	blauschwarz	blauschwarz	grauschwarz
1 Mol. Benzidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauschwarz	blauschwarz	schwarz	grünschwarz
1 Mol. Benzidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz	grauschwarz
1 Mol. Aethoxybenzidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G	violettschwarz	violettschwarz	violettschwarz	grünlichschwarz
1 Mol. Aethoxybenzidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	schwarzviolett	schwarzviolett	schwarzviolett	grünschwarz
1 Mol. Aethoxybenzidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	grauviolett	grauviolett	schwarzgrün	blaugrün
1 Mol. Tolidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G	blauschwarz	blauschwarz	schwarz	schwarz
1 Mol. Tolidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauschwarz	blauschwarz	grünschwarz	schwarzgrün
1 Mol. Tolidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	grauschwarz	violettschwarz	grünschwarz	schwarzgrün
1 Mol. Dianisidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G	blauschwarz	schwarzblau	grünlichschwarz	grünschwarz
1 Mol. Dianisidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	schwarzblau	schwarzblau	schwarzblau	schwarzblau
1 Mol. Dianisidin 1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	violettschwarz	schwarzviolett	grünschwarz	schwarzgrün

welche durch Combination der Zwischenproducte aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. Nigrotinsäure mit Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer Lösung entstehen, weiter diazotirt und mit einem Amin oder Phenol combinirt werden.

2. Als specielle Ausführungsform des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung:
   a) der Tetrazoverbindungen des Benzidins, Aethoxybenzidins (Patent Nr. 46134), Tolidins und Dianisidins,
   b) der Amidooxynaphtoëmonosulfosäure des Patentes Nr. 69740, ferner der Amidonaphtolmonosulfosäure G (Patent Nr. 53076) gemäss Patent Nr. 64398, der $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 53023) gemäss Patent Nr. 86003, der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 67062) gemäss Patent Nr. 75762.
3. Die Verwendung der Zwischenproducte des Hauptpatentes aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. Nigrotinsäure zur Combination mit den Azofarbstoffen, welche aus den diazotirten Amidonaphtolsulfosäuren und den Metadiamido- oder Metadioxyderivaten der Benzolreihe entstehen, oder die Verwendung der Zwischenproducte aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. eines dieser Azofarbstoffe zur Combination mit Nigrotinsäure.
4. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 3. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung der im Anspruch 2. genannten Verbindungen mit Ausnahme der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Nr. 84609. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Siebenter Zusatz zum Patente Nr. 78874 vom 22. October 1893.

Vom 6. November 1894.

In der Patentschrift Nr. 81202 ist ein Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen solcher primärer aromatischer Amidoverbindungen beschrieben, welche keine substituirenden sauren Gruppen enthalten. Das Verfahren besteht darin, dass man die betreffende Diazoverbindung mit Lösungen von Aetzalkalien erhitzt, bis eine Probe der Mischung mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, auch bei längerem Stehen keinen Farbstoff mehr bildet.

Von den in den Beispielen angeführten Nitrosaminen zeigte das Nitrosamin des Amidoazobenzols damals ein etwas abweichendes Verhalten, insofern als dasselbe nur bei Anwesenheit eines Ueberschusses an Natronlauge an der sofortigen Farbbildung gehindert wurde, und

nur in starker alkalischer Lösung in dieser Beziehung ganz das Verhalten eines Nitrosaminsalzes erkennen liess.

Es hat sich nun gezeigt, dass das bei Temperaturen von 50° C. und ebenso bei niederen Temperaturen entstehende, schön krystallisirende Product nur zum kleineren Theil das Natronsalz des Nitrosamins darstellt, zum grösseren Theil aber aus dem Natronsalz der Diazoverbindung des Amidoazobenzols besteht, und dass wesentlich bessere Resultate zu erzielen sind, wenn das Amidoazobenzol ebenso wie andere nicht durch saure Gruppen substituirte Basen mit stärkerer Lauge auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Ersetzt man sonach im Beispiel II. der Patentschrift Nr. 81202 die Lösung des Diazobenzolchlorids durch eine Lösung des Diazoazobenzolchlorids und verfährt im Uebrigen wie dort angegeben, so gelangt man zu den Alkalisalzen des Nitrosamins von Amidoazobenzol.

An Stelle der Lösung der salzsauren Diazoverbindung des Amidoazobenzols kann man auch, wie bei Diazobenzol, das zuerst durch Einwirkung einer mässig concentrirten Aetzalkalilauge ohne Anwendung einer höheren Temperatur dargestellte Alkalisalz der Diazoverbindung verwenden.

Beispiele:

1. 1,0 Gewthl. einer 15 proc. Lösung bezw. Paste von Diazoazobenzolchlorid wird in 2,0 Gewthle. Natronlauge 40° B. eingerührt, wobei die Temperatur durch Kühlung unter + 5° C. gehalten wird. In den entstandenen dünnen Brei werden nach und nach unter Rühren und Kühlen 3,0 Gewthle. gepulvertes Aetznatron eingetragen, wobei die Temperatur auf + 10° C. gehalten wird.

Hierauf wird über freier Flamme unter Rühren erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze bei Zusatz einer β-Naphtolnatriumlösung keinen Farbstoff mehr giebt. Dieser Punkt tritt ein, wenn die Temperatur der Schmelze etwa 130 bis 150° erreicht hat. Das auf der Schmelze schwimmende Natronsalz des Nitrosamins wird abgeschöpft; es kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Man kann auch die Gesammtmenge des Alkalis gleich von vornherein zur Anwendung bringen. Zweckmässig verwendet man in diesem Falle an Stelle von Natronhydrat das leichter lösliche Kalihydrat und verfährt folgendermaassen:

1 Gewthl. der Diazolösung bezw. Paste wird unter Rühren und Kühlen in 8 Gewthle. einer 75 proc. Kalilauge allmälig eingetragen. Das Anfangs ausgeschiedene Kalihydrat geht dabei zum Theil wieder in Lösung. Dann wird, wie vorstehend beschrieben, erhitzt, bis bei der Naphtolprobe die Farbstoffbildung ausbleibt.

2. Das beim Eingiessen der Diazolösung des Amidoazobenzols in das doppelte Volumen einer etwa 10proc. Natronlauge sich abscheidende Natronsalz der Diazoverbindung wird auf einem Saugfilter von der verdünnten Natronlauge getrennt, dann in etwa 60 bis 80proc.

Natronlauge bezw. in ein entsprechendes Gemisch von Natronhydrat und Wasser eingerührt und der entstandene Brei über freier Flamme erhitzt, bis die unter 1. beschriebene Endreaction eintritt.

Ersetzt man in diesen Beispielen die Diazoverbindung des Amidoazobenzols durch diejenige des o-Amidoazotoluols, p-Amidoazotoluols, m-Amidoazoxylols oder des Benzolazo-α-naphtylamins, so erhält man die entsprechenden Nitrosamine in Form ihrer Alkalisalze. Zur Charakterisirung dieser Nitrosamine diene nachfolgende Tabelle:

Nr.	Natronsalz der Nitrosamine aus	Aussehen	Verhalten der angesäuerten Lösung zu alkalischer β-Naphtollösung auf der Faser
1.	Amidoazobenzol	hellbraune Krystalle	rother Farbstoff
2.	o-Amidoazotoluol . . .	gelbbraune Krystalle	rothvioletter Farbstoff
3.	p-Amidoazotoluol . .	rothbraune Krystalle	rothvioletter Farbstoff
4.	m-Amidoazoxylol . . .	rothbraune Krystalle	blauvioletter Farbstoff
5.	Benzolazo-α-naphtylamin	dunkelbraune Krystalle	blauer Farbstoff

Je nach der mehr oder weniger leichten Abscheidbarkeit der Alkalisalze der Diazoverbindung und deren Beständigkeit ist die eine oder andere der angegebenen Methoden zu wählen.

Patentanspruch: Ausführungsform des in Anspruch 3. des Patentes Nr. 81202 geschützten Verfahrens behufs Darstellung der Salze der Nitrosamine von Amidoazobenzol, o-Amidoazotoluol, p-Amidoazotoluol, m-Amidoazoxylol oder des Benzolazo-α-naphtylamins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der genannten Amidoverbindungen mit Lösungen von Aetzalkalien statt nach Maassgabe des Beispiels V. der Patentschrift Nr. 81202 auf 50° C. hier auf höhere Temperaturen, etwa 130 bis 150°, so lange erhitzt, bis eine Probe der Mischung mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt auch ohne Anwesenheit von überschüssiger Natronlauge keinen Farbstoff mehr giebt.

Nr. 84610. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen aus ϑ-Amidonaphtol.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. November 1894.

Das in der Patentschrift Nr. 69458 beschriebene ϑ-Amidonaphtol verbindet sich leicht mit den Tetrazoderivaten der Paradiamine zu schwarzen bis blauen Farbkörpern, die in Wasser vollständig unlöslich sind. Vereinigt man jedoch die eine Diazogruppe solcher Tetrazoderivate mit Componenten, die leicht lösliche Azoderivate liefern, wie insbesondere der Disulfosäuren der Amidonaphtole und Dioxynaphtaline,

und die andere Diazogruppe mit ϑ-Amidonaphtol in alkalischer Lösung, so erhält man blaue bis blauschwarze Farbstoffe, die in Folge der Gegenwart des ϑ-Amidonaphtols eine ganz hervorragende Licht- und Waschechtheit zeigen und sich analog den Diaminschwarzstoffen auf der Faser zu intensiven und lebhaften Nuancen weiter entwickeln lassen.

Beispiel: 24,4 kg Dianisidin werden tetrazotirt und rasch mit der sodaalkalischen Lösung von 32 kg $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure vermischt. Zu dem hierbei entstehenden Zwischenkörper giebt man eine wässerige Lösung von 16 kg ϑ-Amidonaphtol in 4 kg Aetznatron. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er scheidet sich aus der Lösung bei Zusatz von Kochsalz vollständig ab. Er färbt auf ungebeizte Baumwolle ein grünliches Dunkelblau von grosser Licht- und Waschechtheit.

In analoger Weise entstehen die folgenden Combinationen:

Gemischter Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther	färbt:
1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. ϑ-Amidonaphtol	dunkelblau
1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure und 1 Mol. ϑ-Amidonaphtol	reinblau
1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure und 1 Mol. ϑ-Amidonaphtol	blau

Wird statt Dianisidin ein anderes Paradiamin verwendet, wie z. B. Tolidin, so erhält man bei Anwendung von

$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . . schwarzblau,
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure . . schwarzblau,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . röthlich blauschwarz,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure . . röthlich blauschwarz.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus ϑ-Amidonaphtol des Patentes Nr. 69458, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoderivate der Paradiamine mit 1 Mol. einer Disulfosäure der Amidonaphtole oder Dioxynaphtaline und 1 Mol. ϑ-Amidonaphtol in alkalischer Lösung combinirt wird.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, bestehend in der Verwendung von Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- bezw. -$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$- bezw. -$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure.

Nr. 84627. Cl. 22. Darstellung von Azofarbstoffen aus $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 13. Februar 1894.

Die $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, welche entsteht durch Erhitzen der $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure (Ber. 13, 1959 u. 1960) mit Ammoniak unter Druck, kann durch Einwirkung von 2 Mol. Nitrit in eine Tetrazoverbindung übergeführt werden, welche sich mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu brauchbaren Farbstoffen combiniren lässt.

Die Herstellung dieser Farbstoffe soll an folgendem Beispiel erläutert werden:

31,7 kg $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure werden unter Zusatz von Salzsäure und 14 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt, welche sich in Form eines rothbraun gefärbten Niederschlages ausscheidet. Man giebt dieselbe hierauf zu einer alkalischen Lösung von 28,8 kg β-Naphtol. Die Bildung des Farbstoffes, welcher sich krystallinisch ausscheidet, erfolgt rasch; wenn erforderlich, wird der Farbstoff durch Kochsalz völlig niedergeschlagen.

Er erzeugt auf Wolle in saurer Flotte ein lebhaftes Roth von bemerkenswerther Walkechtheit und genügender Lichtechtheit.

Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das β-Naphtol durch die genannten Substanzen, so erhält man unter Anwendung von Salicylsäure einen braungelben Farbstoff, β-Naphtylamin einen braunrothen Farbstoff.

Die erwähnten Farbstoffabkömmlinge der $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure besitzen auch eine ausgeprägte Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser.

Von den aus der Tetrazoverbindung der Diamidonaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 61174 erhältlichen Farbstoffen unterscheiden sich die nach vorliegendem Verfahren vermittelst $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure dargestellten Producte durch eine verschiedene Nuance, welche sie auf Wolle erzeugen, wie nachfolgende Vergleichung beweist:

Farbstoff mittelst:	+ β-Naphtol	+ β-Naphtylamin	+ Salicylsäure
Diamidonaphtalin-β-disulfosäure, Patent 61174 . . .	rothviolett	bläulichroth	gelb
$\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure	scharlachroth	braunroth	braungelb

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiaminsulfosäure, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung derselben mit 2 Mol. β-Naphtol, β-Naphtylamin oder Salicylsäure combinirt.

Nr. 84657. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Triamidobenzolazonaphtalinen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 25. August 1894.

Meldola hat durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf den aus p-Nitrodiazobenzol und α-Naphtylamin entstehenden Amidoazokörper eine von ihm als p-Amidobenzol-azo-amido-α-naphtalin bezeichnete Base dargestellt (vergl. Chem. Soc. Journ. 43, 432).

Durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol auf Diamidoderivate des Naphtalins und darauf folgende Reduction mittelst Schwefelalkalien lassen sich nun neue Basen herstellen, welche sich von der sogenannten Meldola'schen Base durch die Anwesenheit einer dritten Amidogruppe unterscheiden und in Folge dessen auch nach verschiedenen Richtungen hin eine andere technische Verwerthung gestatten.

Die Herstellung solcher Basen soll an folgenden Beispielen beschrieben werden.

13,8 kg p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotirt und mit 15,8 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin in salzsaurer oder essigsaurer Lösung combinirt. Der entstehende Nitrodiamidoazokörper wird mit Alkohol angeschlämmt und nach Zusatz von 40 kg krystallisirtem Schwefelnatrium wird zum schwachen Sieden erwärmt. Die Anfangs blau gefärbte Lösung wird hierbei zuerst missfarben violett und schliesslich gelbroth; ist dieser Punkt erreicht, so wird die Operation unterbrochen und die Reactionsmasse in Salzwasser eingegossen. Das Amidobenzol-azo-diamidonaphtalin scheidet sich hierbei als braunes, in der Hitze harzig zusammenschmelzendes Pulver aus, welches abfiltrirt, mit Salzwasser gewaschen und dann getrocknet wird.

Die so dargestellte Triamidobase löst sich nur wenig in heissem Wasser mit gelbbrauner Farbe; sie ist leicht löslich in Alkohol mit gelbbrauner, in Benzol mit gelbrother Farbe; in Aether ist sie mässig löslich mit rothgelber Farbe.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure das in kaltem Alkohol unlösliche Sulfat als braunschwarzer Niederschlag aus.

Die Salze der Base zersetzen sich partiell in neutraler wässeriger Lösung unter Abscheidung der Base, durch einen Ueberschuss mineralischer Säuren werden sie dagegen in Lösung gehalten; so lösen z. B. verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure im Ueberschuss die Base mit intensiv carminrother Farbe auf; in verdünnter Essigsäure ist die

Base nicht löslich, wohl aber in Eisessig mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett gefärbt.

Auf Zusatz von Nitrit zur sauren Lösung der Salze entsteht ein orange gefärbtes Diazotirungsproduct. Die Salze der Base besitzen Farbstoffnatur und lassen sich auf tannirter Baumwolle im Gegensatz zu den Triamidoazoverbindungen der Benzolreihe mit blauschwarzer, auf Wolle mit rothbrauner Farbe fixiren. Die Base bezw. ihr Diazoderivat dient ausserdem als Ausgangsmaterial für eine Reihe neuer Farbstoffe, welche sich von denjenigen aus Triamidoazoverbindungen der Benzolreihe durch tiefere Nuance und grössere Echtheit unterscheiden.

Die Isolirung und Reindarstellung des Nitroamidoazokörpers bei Darstellung der vorbeschriebenen neuen Base ist nicht unbedingt erforderlich; man kann vielmehr das erhaltene Reactionsproduct direct weiter verarbeiten; auch die Anwendung von Alkohol ist nicht unbedingt erforderlich; derselbe beschleunigt in Folge seines Lösungsvermögens allerdings die Reduction, jedoch lässt sich die letztere bei genügend feiner Vertheilung des Nitroamidoazokörpers auch in wässeriger Lösung vornehmen.

Ersetzt man in obigem Beispiel das $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin durch $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin, so entsteht ein mit dem vorbeschriebenen isomeres und demselben in den wesentlichen Eigenschaften ähnliches Product. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol mit rother, in Benzol mit gelbbrauner Farbe, mässig löslich in Aether mit gelbrother, nur sehr wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe.

Das in Alkohol unlösliche Sulfat der Base fällt als braunschwarzer Niederschlag beim Versetzen der alkoholischen Basenlösung mit Schwefelsäure aus.

Die Salze der Base sind in neutraler wässeriger Lösung wenig beständig und zersetzen sich partiell unter Abscheidung der Base; dagegen hält ein Ueberschuss mineralischer Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, die betreffenden Salze mit fuchsinrother Farbe in Lösung. Verdünnte Essigsäure löst die Base nicht, von Eisessig wird sie dagegen mit bräunlichrother Farbe aufgenommen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth. Auf Nitritzusatz zu der sauren Lösung der Base entsteht eine mässig leicht lösliche braungelbe Diazoverbindung.

Die Salze der Base besitzen Farbstoffnatur und lassen sich auf tanningebeizter Baumwolle im Gegensatz zu den Triamidoazoverbindungen der Benzolreihe mit violettschwarzer, auf Wolle mit braunrother Farbe fixiren. Die Base bezw. ihr Diazoderivat dient ausserdem als Ausgangsmaterial für eine Reihe neuer Farbstoffe, welche sich von denjenigen Triamidoazoverbindungen der Benzolreihe durch tiefere Nuance und grössere Echtheit unterscheiden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Triamidobenzol-azo-naphtalinen, darin bestehend, dass man die aus p-Nitrodiazobenzol und Naphtylendiaminen entstehenden Amidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt.
2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die aus p-Nitranilin und $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin bezw. $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin entstehenden Amidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt.

Nr. 84658. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen mittelst $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 84292 vom 28. August 1894.

Vom 30. August 1894.

Im Patente Nr. 84292 sind braune bis schwarze Baumwollfarbstoffe beschrieben, welche auf 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Monoazofarbstoff aus Chromotropsäure bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. eines Chrysoidins entstehen.

In weiterer Bearbeitung dieses Gebietes wurde nun gefunden, dass die nachstehend verzeichneten Combinationen Farbstoffe von denselben Eigenschaften sind, wie die im Hauptpatente aufgeführten.

Die Darstellungsweise der neuen Farbstoffe ist derjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes völlig analog.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.); m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Graubraun	Graublau	Grauer Niederschlag	Graubraun
Benzidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.); m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Röthlichbraun	Graublau	Röthlichbrauner Niederschlag	Violettbraun
Benzidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.); m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Braunviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Röthlichbraunschwarz
Benzidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.); m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Graublau

	Aussehen des festen Farbbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Braun	Graublau	Rothbrauner Niederschlag	Braun
Tolidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Röthlichbraun	Graublau	Röthlichbrauner Niederschlag	Braun
Tolidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Röthlichbraun	Blau	Braunvioletter Niederschlag	Braun
Tolidin + {Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Röthlichschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Trübviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Grau
Benzidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Violettbraun	Trübblau	Bräunlicher Niederschlag	Graubraun
Benzidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Braunroth	Graublau	Brauner Niederschlag	Röthlichbraun
Benzidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver mit schwachem grünl. Glanz	Trübes Bordeauxroth	Reinblau	Violetter Niederschlag	Rothbraun
Tolidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Braun	Graublau	Graubrauner Niederschlag	Braun
Tolidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Braun	Graublau	Brauner Niederschlag	Braun
Tolidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Röthlich graues Pulver mit schwachem Metallglanz	Trübes Violettroth	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Violettbraun
Tolidin + {Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit schwachem Bronzeglanz	Violett	Reinblau	Blauvioletter Niederschlag	Violettgrau

	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Grauviolett	Grünlichblau	Graubrauner Niederschlag	Violettgrau
Benzidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Trübviolett	Trübblau	Brauner Niederschlag	Violettgrau
Benzidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit schwachem Bronzeglanz	Lila	Reinblau	Violetter Niederschlag	Braunviolett
Benzidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit gelblichem Metallglanz	Röthlichblau	Reinblau	Blauvioletter Niederschlag	Blauviolett
Tolidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Grauviolett	Grünlichblau	Grauvioletter Niederschlag	Violettes Braunschwarz
Tolidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Grauviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Violettbraun
Tolidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Röthlich grauschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Trübviolett	Reinblau	Violetter Niederschlag	Violettes Braunschwarz
Tolidin + {Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Braunschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver	Blauviolett	Reinblau	Violetter Niederschlag	Violettgrau
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.); m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Rothbraun	Trübes Blau	Brauner Niederschlag	Braunschwarz

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Braunroth	Graublau	Violetter Niederschlag	Braunschwarz
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Grauschwarzes bronzeglänzendes Pulver	Grauviolett	Grünblau	Grauvioletter Niederschlag	Blauschwarz
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Braunschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Graubraun	Blaugrün	Graubrauner Niederschlag	Tiefschwarz
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver	Trübrothbraun	Blaugrün	Brauner Niederschlag	Tiefschwarz
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Braunschwarzes, bronzeglänzendes Pulver	Graulila	Blau	Dunkelvioletter Niederschlag	Braunschwarz
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Grauviolett	Schwach grünliches Blau	Dunkelvioletter Niederschlag	Grünliches Blaugrau
[illegible] + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Rothbraun	Röthlichblau	Brauner Niederschlag	Braunschwarz
[illegible] + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Bräunlichschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Rothbraun	Röthlichblau	Grauvioletter Niederschlag	Braunschwarz
[illegible] + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Trübes Braunroth	Graublau	Graubrauner Niederschlag	Schwarz

		Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Grauschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Braunroth	Röthlichblau	Violetter Niederschlag	Braunschwarz
Tolidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Grauschwarzes, metallglänzendes Pulver	Trübviolett	Graublau	Violetter Niederschlag	Grau
Benzidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Braunes, metallglänzendes Pulver	Braunviolett	Blaugrün	Brauner Niederschlag	Braunschwarz
Benzidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes, metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Graublau	Graubrauner Niederschlag	Röthlichgrau
Benzidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Braunschwarzes, bronzirendes Pulver	Braunroth	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Röthlichgrau
Benzidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Braunschwarzes, bronzeglänzendes Pulver	Trübes Blauviolett	Blau	Violetter Niederschlag	Röthlichgrau
Tolidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)} {m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Braunroth	Grünblau	Brauner Niederschlag	Violettgrau
Tolidin +	{Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)} {m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.)}	Grauschwarzes, metallglänzendes Pulver	Braunroth	Graublau	Rothbrauner Niederschlag	Violettgrau

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.)}	Grauschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Braunroth	Blau	Violetter Niederschlag	Röthlichgrau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.); m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)}	Grauschwarzes, schwach metallglänzendes Pulver	Trübblauviolett	Trübblau	Violetter Niederschlag	Röthlichgrau

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des unter Anspruch 1. des Patentes Nr. 84292 geschützten Verfahrens zur Darstellung brauner bis schwarzer Baumwollazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung:

Diamin { $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- bezw. -disulfosäurediazoverbindung,
m-Diamindiazoverbindung

folgende Combinationen:

Benzidin + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Tolidin + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Benzidin + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.),
m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

Benzidin + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

Tolidin + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.). m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Benzidin + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Tolidin + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Tolidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

Tolidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

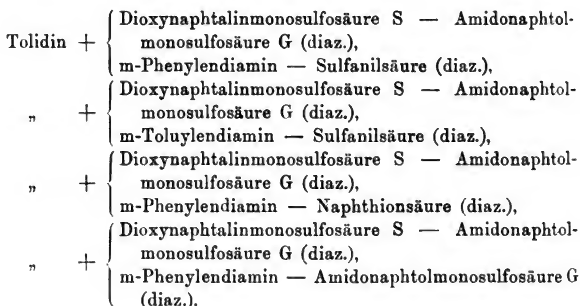
„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),



Tolidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Toluylendiamin — Sulfanilsäure (diaz.),

" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Naphthionsäure (diaz.),

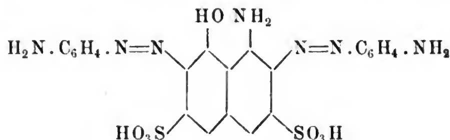
" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenylendiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.).

Nr. 84659. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus dem primären Diazofarbstoff aus p-Phenylendiamin und Amidonaphtoldisulfosäure H.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 2. Juni 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 sind Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von der Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitution



ableiten.

Es hat sich nun gezeigt, dass die vorgenannte Substanz sich schrittweise diazotiren lässt, so dass es gelingt, durch Einwirkung von 1 Mol. Nitrit zunächst nur eine der Amidogruppen in den Phenylendiaminresten zu diazotiren. Die so erhaltene Diazoverbindung vereinigt sich mit Aminen oder Phenolen zu Farbstoffen, welche sich durch grosse Intensität, Licht- und Säureechtheit auszeichnen.

Zur Herstellung dieser Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

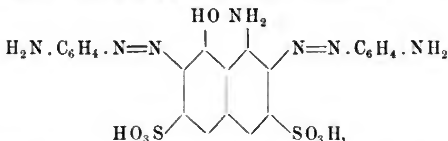
28 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden in salzsaurer Lösung mittelst 3,5 kg Nitrit diazotirt; die dunkelblaue Lösung der Diazoverbindungen lässt man in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich als dunkler Niederschlag aus. Man lässt längere Zeit rühren, wärmt an und salzt den Farbstoff aus, der nach dem Trocknen ein dunkles, glänzendes Pulver darstellt, das sich

im Wasser mit schwärzlichblauer Farbe löst. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in grauen, bei stärkeren Färbungen in schwarzen Tönen an, die sich durch grosse Echtheit auszeichnen.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiel das Toluylendiamin durch eine entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle bläulichschwarz färbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Farbstoffen aus der Diazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel gekennzeichneten Productes



darin bestehend, dass man dieselbe mit Phenolen, Aminen und Amidophenolen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der vorstehend erwähnten Diazoverbindung und 1 Mol. Toluylendiamin bezw. β-Naphtol.

Nr. 84701. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von unlöslichen Azofarben neben Dianisidinblau auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 23. October 1894.

Um die sogenannten Blaurothartikel mit Hülfe von Azofarbstoffen herzustellen, hat man bis jetzt vorzugsweise zwei Wege eingeschlagen. Nach dem älteren Verfahren druckt man auf den mit β-Naphtol präparirten Stoff an denjenigen Stellen, an welchen die Muster erscheinen sollen, die Tetrazoverbindung des Dianisidins in einer der Naphtolgrundirung äquivalenten Menge auf, um in dem darauf folgenden Rothentwickelungsbade (diazotirtem p-Nitranilin) ein weiteres Anfärben dieser Stellen zu vermeiden. Dieses Verfahren, welches auch als Saturationsverfahren bezeichnet worden ist, leidet jedoch an dem Uebelstande, dass man in jedem einzelnen Falle die Quantität der aufzudruckenden Tetrazoverbindung der häufig variirenden Menge der Naphtolgrundirung genau anzupassen hat und in Folge dessen häufig zu Misserfolgen gelangt, weshalb es in der Praxis der Färberei nur wenig Anklang gefunden hat.

Das neuere Verfahren, welches ein sogenanntes Aetzreserveverfahren darstellt, gründet sich darauf, dass zur Zerstörung des überschüssigen

Naphtols an den bedruckten Stellen man der Druckfarbe Persulfat zusetzt. Es ist jedoch auch auf diese Weise nur schwer möglich, das Anfärben der Blaumuster im Rothentwickelungsbade vollständig zu verhindern und völlig klare blaue und rothe Nuancen neben einander zu erhalten.

Auch wenn man umgekehrt verfährt, d. h. zuerst die Diazoverbindung des p-Nitranilins aufdruckt und dann durch die Tetrazolösung passirt, erhält man ohne Weiteres keine brauchbaren Resultate, denn in diesem Falle lässt zwar das Blau nichts zu wünschen übrig, das Roth dagegen ist vollständig trübe und stumpf.

Es ist uns nun allerdings gelungen, das Problem, mittelst Azofarben echte und vollkommen reine rothe und blaue Nuancen neben einander auf der Faser zu erzeugen, dadurch zu lösen, dass wir der Rothdruckfarbe ein Thonerdesalz (Thonerdesulfat etc.) zufügen, den Druck auf mit β-Naphtol grundirtem (geflatschtem oder bedrucktem) Stoffe in üblicher Weise vornehmen und hierauf durch die mit Kupferchlorid versetzte Lösung von diazotirtem Dianisidin passiren. Wir haben ferner noch die wichtige Beobachtung gemacht, dass sich ausser p-Nitranilinroth auch alle anderen mit β-Naphtol gebildeten unlöslichen Azofarben in gleicher Weise unter Dianisidinblau reserviren lassen. Man ist also nach diesem Verfahren im Stande, nicht nur Blaurothartikel, sondern bunte Muster in allen Farben in vollkommener Reinheit neben Dianisidinblau auf der Faser herzustellen.

Wir erläutern unser Verfahren durch folgendes Beispiel.

Beispiel: Der Stoff wird geflatscht mit einer Lösung von 20 g β-Naphtol, 22,5 g Natronlauge von 30° B., 75 g Ricinusölseife und 65 g essigsaurem Natron (40 Proc.), mit Wasser auf 1 Liter gestellt, dann gut getrocknet und mit folgender Druckfarbe bedruckt:

Druckfarbe:

{ 12 g p-Nitranilin,
{ 10 g Wasser,
{ 6,5 g Nitrit,
{ 50 g Wasser,
100 g Eis,
{ 18 ccm Salzsäure 21° B.,
{ 20 ccm eiskaltes Wasser,
270 g Stärke-Traganth-Verdickung,
60 g schwefelsaure Thonerde (fein pulverisirt).

Die Waare wird dann getrocknet und am Foulard mit der in folgender Weise bereiteten Tetrazolösung geklotzt.

Tetrazolösung:

{ 20 g Dianisidinbase,
{ 31 ccm Salzsäure 22° B.,
{ 320 ccm Wasser,

600 g Eis,
88 ccm Nitritlösung (145 : 1000),
55 ccm Kupferchlorid 40° B.,
200 ccm eiskaltes Wasser;

das Ganze mit eiskaltem Wasser auf 2 Liter stellen.

Man lässt die Waare von den Gummiwalzen direct in fliessendes Wasser fallen, seift, wäscht aus und trocknet. Man erhält so reine rothe Nuancen auf dianisidinblauem Grunde.

Ersetzt man in vorstehendem Beispiele bei der Druckfarbe das p-Nitranilin durch o- bezw. m-Nitranilin, so erhält man orangefarbene Muster auf blauem Grunde.

Im Folgenden geben wir noch verschiedene Recepte für die Herstellung von Druckfarben mit anderen Diazoverbindungen. Das Verfahren bleibt im Uebrigen das gleiche, wie es im obigen Beispiele angegeben ist. Der Druckfarbe kann natürlich ebenfalls Kupferchlorid zugesetzt werden, wodurch die Nuance des Musters lichtechter und häufig noch verschönt wird.

m-Nitrobenzidin (Dunkelroth):

11 g Mononitrobenzidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$),
7 g Nitrit,
37 g Wasser,
250 g Stärke-Traganth-Verdickung,
120 g Wasser,
30 ccm Salzsäure von 21° B.,

hierzu 60 g schwefelsaure Thonerde (pulverisirt).

m-Nitrotolidin (Dunkelroth):

6 g Nitrotolidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$),
3,5 g Nitrit,
18 g Wasser,
125 g Stärke-Traganth-Verdickung,
60 g Wasser,
15 g Salzsäure von 21° B.,

hierzu 45 ccm Kupferchlorid von 40° B. und 30 g Thonerdesulfat.

α-Naphtylamin (Bordeaux):

12,5 g α-Naphtylamin (Base),
10 ccm Wasser,
18 ccm Salzsäure von 21° B.,
120 ccm Eiswasser,
6,5 g Nitrit,
50 ccm Wasser,
270 g Stärke-Traganth-Verdickung,
60 g schwefelsaure Thonerde.

Benzidin (Braun):

8 g Benzidinbase,
30 ccm Wasser,
18 ccm Salzsäure von 21° B.,
100 g Eis,
6,5 g Nitrit,
50 ccm Wasser,
270 g Stärke-Traganth-Verdickung,
60 g Thonerdesulfat.

Amidoazotoluol (Rothbraun):

57 g Amidoazotoluol (Teig),
4 g Eis,
3,25 g Nitrit,
25 ccm Wasser,
9 ccm Salzsäure,
10 ccm Wasser,

hierzu 135 g Stärke-Traganth-Verdickung und 30 g Thonerdesulfat.

Amidobenzolazo-α-naphtylamin (Schwarz):

25 g Amidobenzolazo-α-naphtylamin (30 proc. Teig),
10 ccm Salzsäure von 21° B.,
21 ccm Wasser,
59 g Stärke-Traganth-Verdickung,
21 ccm kaltes Wasser,
2 ccm Salzsäure von 21° B.,
29 ccm Nitritlösung (145 : 1000),
59 g Stärke-Traganth-Verdickung,
4,5 ccm Kupferchlorid von 40° B.,
28 g schwefelsaure Thonerde.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von unlöslichen Azofarben neben Dianisidinblau auf der Faser, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Aminen, Diaminen bezw. Amidoazoverbindungen in Verbindung mit Thonerdesalzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Kupferchlorid auf den mit β-Naphtol präparirten Stoff aufdruckt und die Waare alsdann durch die Tetrazolösung des Dianisidins in Gegenwart von Kupferchlorid passirt.

Nr. 84772. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Azofarbstoffe aus Amidophenoläthern und Salicylsäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 15. März 1895.

Die gelben chrombeizenden Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Anilin und seinen Homologen auf Salicylsäure entstehen, haben

wegen der geringen Farbenintensität ihrer Chromlacke eine praktische Verwendung nicht finden können.

Durch Anwendung nitrirter Amine (p- und m-Nitranilin) gelang es, die Färbekraft der Farbstoffe so zu heben, dass die letzteren praktische Bedeutung gewinnen konnten (vergl. Patent Nr. 44170). Es ist aber diese stärkere Ergiebigkeit der Farbstoffe verbunden mit dem Uebelstande ihrer Schwerlöslichkeit; die letztere gestattet die Anwendung der Farbstoffe für gewisse Zwecke nicht und macht es überhaupt nothwendig, die Farbstoffe in der Pastenform in den Handel zu bringen.

Ein Ersatz der Nitrogruppe durch eine andere saure Gruppe, z. B. die Sulfogruppe, macht den Farbstoff wohl löslicher, ohne aber im Uebrigen hinsichtlich Farbenintensität den gleichen Erfolg zu bewirken; auch die aus Amidosulfosäuren der Naphtalinreihe und Salicylsäure hergestellten Farbstoffe sind nicht besonders ergiebig.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass durch Eintritt einer Oxalkylgruppe in das Anilin bezw. seine Homologen die Azofarbstoffe mit Salicylsäure gleichfalls bedeutend an Färbekraft gewinnen. Es wirkt also hier eine neutrale Gruppe ähnlich wie die stark saure Nitrogruppe; eine weitere werthvolle Eigenschaft der Farbstoffe ist ihre bessere Löslichkeit, welche ohne Weiteres die Verwendung zum Färben und Drucken in allen Fällen gestattet und ausserdem die Möglichkeit bietet, die Producte in fester Form in den Handel zu bringen.

Beispiel: 42 kg m-Amido-p-kresoläther werden in die Diazoverbindung übergeführt. Die Lösung der letzteren lässt man in eine ätzalkalisch gehaltene Lösung von 50 kg Salicylsäure einfliessen.

Die Combination ist sehr bald vollendet; es wird aufgekocht und nach dem Neutralisiren der freien Natronlauge der Farbstoff ausgesalzen. Er fällt in Form schöner gelber Krystallnädelchen aus.

Auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff ein reines, kräftiges und lebhaftes Gelb.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiele den Amidokresoläther durch die äquivalente Menge o-Amidophenoläther, so entsteht ein sehr ähnlicher Farbstoff; ein Product von wesentlich grünstichigerer Nuance erhält man bei Anwendung von p-Amidophenoläther.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiele den m-Amido-p-kresoläther durch die äquivalente Menge m-Amido-o-kresoläther ($OR:CH_3:NH_2 = 1:2:5$), so erhält man einen Farbstoff von ganz ähnlicher Nuance; auch die Verwendung von p-Amido-o-kresoläther ($OR:CH_3:NH_2 = 1:2:4$) führt zu einem Farbstoffe von denselben Eigenschaften.

Da sowohl o-, m-, als auch p-Amidophenolderivate in gleicher Weise Farbstoffe von denselben werthvollen Eigenschaften liefern, so folgt daraus, dass diese wesentlich durch die Gegenwart der Amidophenoläther im Farbmolecül bedingt sind.

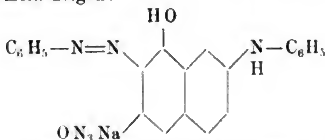
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindung von Amidophenoläthern auf Salicylsäure.

Nr. 84859. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure.

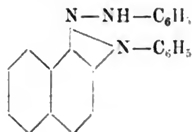
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 2. Juni 1894.

Durch Phenylirung der Amidogruppe der γ-Amidonaphtolsulfosäure erhält man eine Phenylamidonaphtolsulfosäure, die, wie das Ausgangsmaterial, zur Herstellung sehr werthvoller Disazofarbstoffe dienen kann. Im Allgemeinen sind diese Farbstoffe schwerer löslich und dunkler in der Nuance, als die entsprechenden Derivate der nicht phenylirten Säure. Die symmetrischen Farbstoffe, die aus 1 Mol. eines Paradiamins und 2 Mol. der Säure gebildet sind, zeigen eine für die meisten Zwecke ungenügende Löslichkeit. Besonders werthvoll sind jedoch die gemischten Farbstoffe aus 1 Mol. eines Paradiamins, 1 Mol. Phenylamidonaphtolsulfosäure und 1 Mol. eines Amins oder Phenols. Je nach der Natur des letzteren variirt die Nuance. Gemeinsam ist allen Derivaten der Phenylamidonaphtolsulfosäure die grosse Intensität und die hervorragende Lichtechtheit. Die in alkalischer Lösung gebildeten Azoderivate unterscheiden sich charakteristisch von den bekannten Azoderivaten des Phenyl-β-naphtylamins durch ihre Säurebeständigkeit und ihr Verhalten gegen salpetrige Säure; sie enthalten im Gegensatze zu diesen eine freie Phenylamidogruppe, wie folgende Constitutionsformeln zeigen:



Benzol-azo-Phenylamidonaphtolsulfosäure



Benzol-azo-Phenyl-β-naphtylamin (Zincke, Ber. 20, 1169).

Sie gehen daher bei der Behandlung mit Mineralsäuren nicht in Naphtophenazinderivate über. Bei der Einwirkung salpetriger Säure wird der Wasserstoff der Imidogruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt und es entstehen Nitrosaminfarbstoffe. Die letzteren sind schwer löslich. Werden sie auf der Faser selbst erzeugt, so sind sie vollständig fixirt. Es genügt also bei den Farbstoffen der vorliegenden neuen Gruppe ein einfaches Behandeln mit salpetriger Säure zur Fixirung, während bei den analogen, nicht phenylirten Amidonaphtolsulfosäurefarben ausser dem Nitritbade noch ein zweites Entwickelungsbad (Naphtolbad etc.) nöthig ist.

Die Combination mit der phenylirten Amidonaphtolsulfosäure kann entweder in alkalischer oder in schwach saurer Lösung erfolgen. Die Unterschiede, die durch die Art der Combination bewirkt werden, sind jedoch nicht annähernd so gross, wie bei den analogen alkalischen und sauren Combinationen der nicht phenylirten Säure, und in der Mehrzahl der Fälle kaum merklich. Im Allgemeinen ist das Arbeiten in alkalischer Lösung vorzuziehen, da die Reaction dann rascher verläuft.

Beispiel I.

9,2 kg Benzidin werden in bekannter Weise tetrazotirt und mit 7,6 kg Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung zum Zwischenkörper combinirt. Dann giebt man eine alkalische Lösung von 16 kg γ-Phenylamidonaphtolsulfosäure hinzu. Die gelbe Farbe des Zwischenkörpers verwandelt sich sofort in eine braune. Man lässt 24 Stunden stehen, kocht auf und filtrirt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle dunkelbraun.

Beispiel II.

12,2 kg Dianisidin werden tetrazotirt. Die Lösung der Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 12,2 kg $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure vermischt; dann lässt man in kalte Sodalösnng einfliessen. Zu dem auf diese Weise gebildeten Zwischenkörper giebt man eine Lösung von 16 kg Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure. Es bildet sich ein dunkelblauer Niederschlag. Nach 12 Stunden erhitzt man zum Sieden und filtrirt ab. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

In gleicher Weise lassen sich analoge Combinationen darstellen. Selbstverständlich ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Componenten zur Einwirkung gelangen. Statt des Benzidins können beliebige andere Paradiamine, wie Tolidin, Aethoxybenzidin, p-Phenylendiamin etc., Verwendung finden.

Als zweite Componenten eignen sich namentlich ausser den erwähnten noch γ-Amidonaphtolsulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H, Naphthionsäure.

Die Färbeeigenschaften der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Combinirt mit 1 Mol. Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol.	Tetrazoverbindung von		
	Benzidin	Tolidin	Dianisidin
	färbt ungebeizte Baumwolle		
Salicylsäure	braun	dunkelblau	schwarz
Naphthionsäure	violett	violett	violettschwarz
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsäure	violett	rothblau	dunkelblau
γ-Amidonaphtolsulfosäure . . .	schwarz	schwarz	schwarz
Amidonaphtoldisulfosäure H . .	schwarzblau	schwarzblau	dunkelblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen, welche sich von der Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure ableiten, darin bestehend, dass Tetrazokörper mit 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. der Sulfo- oder Carbonsäure eines Amins oder Phenols verbunden werden.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin combinirt wird mit 1 Mol. Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung und 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 57857, Amidonaphtoldisulfosäure H.

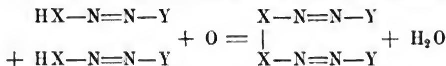
Nr. 84893. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 27. März 1895.

Die Azofarbstoffe der Benzidinreihe sind seither technisch nur in der Weise dargestellt worden, dass man Tetrazodiphenyl, Tetrazodiphenoläther u. s. w. auf Phenole, Amine oder Amidophenole bezw. deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken liess.

Die vorliegende Erfindung besteht nun in der Erschliessung eines neuen und durchaus eigenartigen Verfahrens zur Darstellung der genannten Azofarbstoffe durch Oxydation je zweier Molecüle der entsprechenden einfachen Azofarbstoffe, welche sich vom Anilin u. s. w. ableiten. Die Reaction verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} HX{-}N{=}N{-}Y \\ +\ HX{-}N{=}N{-}Y \end{matrix} + O = \begin{matrix} X{-}N{=}N{-}Y \\ | \\ X{-}N{=}N{-}Y \end{matrix} + H_2O$$

und ist eine sehr allgemeine, indem X sowohl den Rest des Anilins selbst, als auch denjenigen des o-Toluidins, o-Anisidins u. s. w. (also von Basen mit freier Parastellung) und Y sowohl α- wie β-Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Salicylsäure und dergl. bedeuten kann.

Als Oxydationsmittel wurde bis jetzt insbesondere Braunstein für geeignet befunden, welcher in die Lösung des betreffenden Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure eingerührt wird.

Je nach der Natur des angewendeten Farbstoffes erfolgt hierbei die Reaction bereits in der Kälte, oder sie muss durch Wärmezufuhr (z. B. Erhitzen auf dem Wasserbade) unterstützt werden. Das Fortschreiten derselben ist an der Farbenänderung der concentrirt-schwefelsauren Lösung zu erkennen, indem an Stelle der von Monoazofarbstoff herrührenden (z. B. gelbrothen) Färbung allmälig diejenige des ent-

sprechenden Disazofarbstoffes (z. B. blau) auftritt. Die Operation ist beendet, sobald successive Proben keine weitere Annäherung dieser Färbung an diejenige der entsprechenden Lösung des anderweit dargestellten Disazofarbstoffes mehr ergeben. Eine zu lange oder zu energische Einwirkung des Oxydationsmittels ist zu vermeiden, da sonst leicht der gebildete Disazofarbstoff weiter verändert wird.

Ausser dem oben genannten Oxydationsmittel wirken auch noch andere, z. B. Ammoniumsupersulfat oder Bleisuperoxyd analog.

Die Aufarbeitung der in vorbeschriebener Weise erhaltenen Reactionsmischungen erfolgt z. B. in der Art, dass man sie auf Eis giesst, wobei der rohe Benzidinfarbstoff meist abgeschieden wird und denselben von etwa unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial auf Grund der verschiedenen Löslichkeit oder Aussalzbarkeit (eventuell der betreffenden Salze) trennt.

Beispiele.

1. Darstellung eines rothen substantiven Farbstoffes aus Anilin-azo-naphthionsäure.

3,59 kg Theile Anilin-azo-naphthionsäure werden fein vertheilt in 30 Thle. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit 2,0 Thln. Braunstein von 50 Proc. Gehalt versetzt. Durch gute Aussenkühlung wird Sorge getragen, dass die Temperatur 20 bis 25° nicht übersteigt. Nach ca. zwei Stunden ist die anfangs rothe Lösungsfarbe in ein Blauviolett bezw. Blau übergegangen; alsdann wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

In seinen Eigenschaften stimmt der so erhaltene Farbstoff mit dem auf üblichem Wege dargestellten Congo überein.

2. Blauer substantiver Farbstoff aus o-Anisidin-azo-β-naphtoldisulfosäure R.

4,8 Thle. o-Anisidin-azo-β-naphtoldisulfosäure R werden in 45,0 Thln. Schwefelsäure von 60° B. gelöst, mit 2 Thln. fein vertheiltem Braunstein von 50 Proc. Gehalt versetzt und ca. zwei Stunden unter Rührung auf 50 bis 60° erwärmt. Nachdem die Lösung rein blau geworden, wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

In analoger Weise gestaltet sich die Darstellung der anderen Farbstoffe der Benzidinreihe, wobei sich die innezuhaltende Temperatur, die Operationsdauer, sowie die Menge des Oxydationsmittels an der Hand der oben beschriebenen Prüfung des Fortschreitens der Reaction ergeben. Man erhält so weiter z. B.:

aus Anilin-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Azoorseillins,

aus o-Toluidin-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Azoblau,

aus o-Anisidin-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Benzazurins,

aus Anilin-azo-β_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Farbstoffes Benzidin + (2 Mol.) β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,

aus o-Toluidin-azo-naphthionsäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Benzopurpurins,

aus Anilin-azo-salicylsäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Chrysamins,

aus o-Toluidin-azo-β_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure einen Farbstoff von den Eigenschaften des Farbstoffes Toluidin + (2 Mol.) β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, u. s. f.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man je 2 Mol. der einfachen von Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung abgeleiteten Azofarbstoffe durch Oxydation verkettet.
2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure.
3. In dem durch Anspruch 1. und 2. geschützten Verfahren die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich einerseits von Anilin, o-Toluidin und o-Anisidin, und andererseits von α_1-Naphtol-α_2- oder -α_3-monosulfosäure, -$\beta_2\alpha_4$- oder -$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure, β_1-Naphtol-β_2-sulfosäure, -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und Salicylsäure ableiten.

Nr. 84991. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe mittelst $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 12. Februar 1895.

Durch Verschmelzen der β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure mit Alkalien gelangt man zu einer Amidonaphtolmonosulfosäure, welche die Constitution einer β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure besitzt und durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien, Wasser oder verdünnten Säuren in die β_3-Sulfosäure des $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalins (Naphtoresorcins) übergeführt werden kann.

Diese neue Dioxysäure, welche auch aus der mit der vorgenannten Amidonaphtolsulfosäure isomeren m-Amidonaphtolsulfosäure mit der OH-Gruppe in β_1- und der Amidogruppe in α_2-Stellung erhalten werden kann, eignet sich in vorzüglicher Weise zur Darstellung von direct ziehenden Azofarbstoffen, welche sich durch grosse Klarheit ihrer Nuance und Lichtechtheit auszeichnen.

Von den entsprechenden Farbstoffen, welche mit Hülfe der bisher

zur Farbstoffdarstellung benutzten Dioxynaphtalinsulfosäuren erhalten werden, unterscheiden sich die mittelst der $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure darstellbaren Disazofarbstoffe in charakteristischer Weise durch die Nuancen. Während nämlich mit jenen Farbstoffen nur violette bis blaue Töne erhalten werden, erzeugen die neuen Farbstoffe rothviolette bis bläulichrothe, theilweise dem Farbton des „Erika" sehr nahekommende Nuancen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht im Wesentlichen darin, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung mit 2 Mol. der neuen Säure vereinigt.

Beispiel.

Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.

Man lässt eine aus 18,4 kg Benzidin erhaltene Lösung von Tetrazodiphenyl in eine mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzte Lösung von 48 kg $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure einfliessen. Die Farbstoffbildung erfolgt sofort und ist in kurzer Zeit beendigt. Man fällt den Farbstoff durch Zusatz von Essigsäure und Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle, mit Potasche ausgefärbt, ein klares, blaustichiges Roth.

In der gleichen Weise erhält man auch die analogen Farbstoffe; man braucht nur in obigem Beispiele Benzidin durch die correspondirende Menge eines anderen p-Diamins zu ersetzen. Unter den letzten werden mit besonderem Vortheil noch die folgenden verwendet:

Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidostilbendisulfosäure und p-Phenylendiamin (auf dem Umwege über das p-Amidoacetanilid oder p-Nitranilin).

Auch die mit Hülfe dieser p-Diamine darstellbaren Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle rothe bis violette, durch ihre Lichtechtheit ausgezeichnete Nuancen.

Wie schon oben erwähnt, lässt sich die Kuppelung statt in ätzalkalischer auch in sodaalkalischer Lösung ausführen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer, direct ziehender Azofarbstoffe durch Combination der Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit der $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.

Nr. 85019. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung einer blauen echten Farbe aus Dianisidin und Naphtol auf der Faser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 4. September 1894.

Wir haben gefunden, dass sich die blaue Farbe, welche nach dem Verfahren des Patentes Nr. 80409 aus Tetrazodiphenoläthern, β-Naphtol

und geeigneten Kupfer- und Fettsäureverbindungen erhältlich ist, auch in der Weise herstellen lässt, dass man die Ueberführung der betreffenden Diamine in die Tetrazoverbindungen auf der Faser unter gleichzeitiger Kuppelung vornimmt. In diesem Falle wird die Faser mit einer aus β-Naphtolnatrium, Natriumnitrit und Fettsäureverbindung hergestellten Lösung (Naphtolgrundirung) imprägnirt, getrocknet und eine Druckfarbe, welche das Salz des Diamins, freie Essigsäure, Weinsäure oder eine andere Säure, sowie eine geeignete Kupferverbindung enthält, aufgedruckt. Die durch Einwirkung der neuen Druckfarbe auf das Nitrit entstehende salpetrige Säure führt das Diamin (z. B. Chlorhydrat des Dianisidins) in die Tetrazoverbindung über, welche sich dann unmittelbar mit β-Naphtol kuppelt.

Es ist eine besondere Eigenthümlichkeit der Tetrazoverbindungen des Dianisidins und Diphenetidins, in relativ stark sauren Lösungen (bei Anwesenheit freier Säuren) im Gegensatz zu den Diazoverbindungen einfacher Amidobasen sich noch mit Naphtol zu kuppeln; dieses eigenthümliche Verhalten haben wir in vorliegendem Falle benutzt.

Der grosse Fortschritt in technischer Hinsicht, welchen das neue Verfahren bietet, liegt in der Möglichkeit, zur Herstellung der im Patente Nr. 80409 beschriebenen blauen Farbe absolut haltbare Druckfarben verwenden zu können.

Beispiel: Man imprägnirt in bekannter Weise den zu bedruckenden Stoff mit der Naphtolgrundirung, druckt sodann die Dianisidinkupferfarbe auf, trocknet langsam, wäscht und seift.

Naphtolgrundirung:

β-Naphtol	30 g	in 1 Liter
Natronlauge 22° B.	50 ccm	
ricinusölsaures Ammon	120 g	
Nitritlösung 0,145	100 ccm	

Druckfarbe:

Dianisidinsalz	16,6 g
Wasser	400 ccm
Essigsäure 8° B.	60 ccm
Weinsäure	5 g
essigsaure Verdickung	500 g
Kupferchlorid 40° B.	36 ccm

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung einer blauen echten Farbe auf der Faser, darin bestehend, dass man die freie organische Säuren und eine geeignete Kupferverbindung enthaltende Lösung der Salze des Dianisidins oder Diphenetidins auf Naphtolnatriumlösung, der die nöthige Nitritmenge und eine geeignete Fettsäureverbindung zugesetzt ist, einwirken lässt.

Nr. 85233. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche zugleich die Azo- und Hydrazongruppe enthalten, aus p-Amidobenzaldehyd.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 25. Mai 1895.

Es wurde gefunden, dass der p-Amidobenzaldehyd sich für die Darstellung einer ganz neuen Reihe von Farbstoffen vorzüglich eignet.

Dieselben bilden sich, indem man zuerst die Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds mit den zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbaren Componenten vereinigt und die so erhaltenen Azofarbstoffe, welche noch die freie Aldehydgruppe enthalten, alsdann auf aromatische Hydrazine einwirken lässt. Es können sowohl die primären als auch die unsymmetrisch-secundären Hydrazine, sowie deren Sulfosäuren zur Verwendung gelangen.

Die zunächst gebildeten neuen Azofarbstoffe zeigen ähnliche Nuancen und Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate des Diazotoluols. Ganz auffallend ist alsdann der Farbenumschlag, welcher eintritt, wenn man ein Hydrazin auf dieselben einwirken lässt. So geht das gelborange gefärbte Product aus p-Diazobenzaldehyd + β-Naphtoldisulfosäure G durch die Condensation mit Phenylhydrazin in einen intensiv violetten Farbstoff über; ferner wird der fuchsinrothe Azofarbstoff aus p-Diazobenzaldehyd und Chromotropsäure durch das Hydrazin in einen rein blauen Farbstoff verwandelt.

Es lässt sich so eine sehr grosse Zahl neuer Farbstoffe darstellen, indem man einerseits andere Azofarbstoffcomponenten auf den p-Diazobenzaldehyd einwirken lässt, andererseits verschiedene aromatische Hydrazine verwendet. Typisch für die Reaction bleibt, dass bei der Hydrazincondensation eine ausserordentliche Verstärkung der Nuance eintritt, in den meisten Fällen gegen Blau hin. Eine Ausnahme macht bisher die Combination p-Diazobenzaldehyd und Naphthionsäure, deren rothe Nuance sich durch die Hydrazincondensation wenig verändert, während jedoch die Intensität derselben verdoppelt wird.

Bemerkenswerth ist noch, dass die Wahl des Hydrazins auf die Nuance der erhaltenen Farbstoffe nicht so viel Einfluss ausübt, als die Wahl des mit dem p-Diazobenzaldehyd combinirten Azobestandtheils. Sulfosäuren der Phenyl- und Tolylhydrazine, sowie der Naphtylhydrazine geben im Allgemeinen weniger intensive und weniger blaustichige Töne, als die entsprechenden Basen; die Verschiedenheit der letzteren beeinflusst dagegen die Farbtöne verhältnissmässig nur wenig; so entstehen z. B. aus dem Farbstoff: p-Diazobenzaldehyd + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit fast allen primären und unsymmetrisch-secundären Hydrazinen blaue Farbstoffe von ähnlicher Nuance.

Ein Unterschied ist jedoch in der Lichtechtheit der Farbstoffe zu

constatiren, indem die secundären Hydrazine solche von bedeutend besserer Lichtechtheit liefern als die primären.

Charakteristisch für sämmtliche Farbstoffe ist, dass dieselben durch Kochen mit Mineralsäuren zersetzt werden.

Die Anwendung der neuen Farbstoffe erstreckt sich hauptsächlich auf Wolle und Seide, welche in schwach saurem Bade, am besten mit saurem Natriumsulfat, intensiv gefärbt werden.

Eine ganz neue Verwendung ist für die Producte dadurch gegeben, dass sich die Combination mit dem Hydrazin sehr leicht auf der Faser bewerkstelligen lässt, wodurch namentlich im Woll- und Seidendruck sich sehr brillante Effecte erzielen lassen. Die so erhaltenen Nuancen sind bedeutend intensiver als die direct gefärbten fertigen Farbstoffe und zeichnen sich durch Alkali- und Säureechtheit und theilweise auch durch sehr gute Lichtechtheit aus.

Die Wolle wird z. B. mit dem fuchsinrothen Azofarbstoff p-Diazobenzaldehyd + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in saurem Bade vorgefärbt und alsdann in einer Lösung des Hydrazinsalzes behandelt oder mit einer verdickten Lösung desselben bedruckt; durch die Wirkung der Wärme entwickelt sich alsdann eine intensive und rein blaue Färbung oder ein eben solches Druckmuster. Es lassen sich auf diese Weise selbstverständlich die verschiedenartigsten Effecte erzielen, um so mehr, als man den ursprünglichen Azofarbstoff zugleich mit einem beliebigen anderen Wollfarbstoff nuanciren kann, welcher letztere dann durch die Hydrazinentwickelung nicht verändert wird.

	combinirt mit	Nuance	combinirt mit Hydrazin
Diazoverbindung aus p-Amidobenzaldehyd	α-Naphtolmonosulfosäure Nevile und Winther	rothorange	violett
	α-Naphtoldisulfosäure S	ponceau	blauviolett
	α-Naphtol-ε-disulfosäure	ponceau	blauviolett
	β-Naphtolmonosulfosäure Bayer	gelborange	rothviolett
	β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer . . .	orange	violett
	β-Naphtoldisulfosäure G	gelborange	rothviolett
	β-Naphtoldisulfosäure R	gelbstichig ponceau	dunkelviolett
	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure . .	fuchsinroth	blau
	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . .	fuchsinroth	blau
	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . . .	violett	blau
	α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R	grauviolett	schwarz
	Naphthionsäure	roth	roth
	Resorcin	gelb	braun

Die vorstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen Farbstoffe; unter der Rubrik Hydrazin sind die folgenden Substanzen verstanden: Phenylhydrazin, unsymmetrisches Methyl- und Aethylphenylhydrazin, unsymmetrisches Diphenylhydrazin, sowie p-Dihydrazinodiphenyl. Bezüglich letzterer Snbstanz ist zu bemerken, dass die damit erhaltenen Farbstoffe wesentlich blaustichiger sind als die übrigen.

Die Darstellung der neuen Farbstoffe kann durch ein Beispiel genügend erläutert werden, da dieselbe in allen Fällen durchaus analog ist:

12,1 kg p-Amidobenzaldehyd werden in 300 Liter kochendem Wasser mit 40 kg Salzsäure von 21° B. gelöst; man lässt unter Rühren erkalten, wobei Abscheidung eines dunkeln Niederschlages stattfindet. Hierauf wird bei 10 bis 15° mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt, wodurch eine klare hellgelbliche Lösung entsteht. Diese lässt man nun in die Lösung von 35 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz oder G-Salz) einfliessen, welche durch 20 kg Soda alkalisch gehalten wird. Nach einigem Stehen säuert man durch Zusatz von 20 kg Essigsäure von 40 Proc. an und versetzt mit einer Lösung von 17,1 kg salzsaurem unsymmetrischem Aethylphenylhydrazin. Die Lösung färbt sich nun allmälig dunkelviolett; die Farbstoffbildung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Der Farbstoff wird in bekannter Weise isolirt.

Die Darstellung des Farbstoffes auf der Faser geschieht in der oben angeführten Weise.

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe lässt sich auch in der Weise abändern, dass man den Amidoaldehyd zunächst mit dem Hydrazin condensirt, das gebildete Hydrazon in die Diazoverbindung überführt und diese weiter combinirt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche zugleich die Azo- und Hydrazongruppe enthalten, darin bestehend, dass man
   a) die Diazoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds mit den zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbaren Componenten vereinigt;
   b) auf die so erhaltenen Azofarbstoffe aromatische Hydrazine einwirken lässt.
2. Die Ausführung des Verfahrens b) von Anspruch 1. auf der Faser.
3. Die specielle Anwendung der Verfahren von 1. und 2. auf die folgenden Combinationen:

p-Amidobenzaldehyd + {

α-Naphtolmonosulfosäure Nevile und Winther + Hydrazin,
α-Naphtoldisulfosäure S + Hydrazin,
α-Naphtol-ε-disulfosäure + Hydrazin,
β-Naphtolmonosulfosäure Bayer + Hydrazin,
β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer + Hydrazin,
β-Naphtoldisulfosäure G + Hydrazin,
β-Naphtoldisulfosäure R + Hydrazin,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure + Hydrazin,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Hydrazin,
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + Hydrazin,
α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R + Hydrazin,
Naphthionsäure + Hydrazin,
Resorcin + Hydrazin,

wobei unter der Bezeichnung Hydrazin die folgenden Substanzen verstanden sind: Phenylhydrazin, unsymmetrisches Methylphenyl- und Aethylphenylhydrazin, unsymmetrisches Diphenylhydrazin, sowie p-Dihydrazinodiphenyl.

Nr. 85387. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von haltbaren Diazoverbindungen in concentrirter flüssiger oder fester Form.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 28. October 1894.

Das seit einigen Jahren in Aufnahme gekommene Verfahren, Azofarbstoffe aus ihren Componenten durch Kuppelung auf der Faser zu erzeugen, zählt unter den zur Zeit bekannten Druck- und Färbeverfahren schon jetzt mit zu den wichtigsten, doch hat es noch nicht die Bedeutung erlangen können, welche ihm eigentlich mit Rücksicht auf die Schönheit und Echtheit der mit seiner Hülfe gewonnenen Färbungen zukommt, weil seine Entwickelung und durchgreifende Verbreitung durch einen Umstand, wenn nicht verhindert, doch wesentlich gehemmt wird.

Da die zur Erzeugung der fraglichen Farbstoffe nöthigen Diazoverbindungen wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht in fertiger Form bezogen werden können, so stellt das Verfahren an den Färber oder Drucker die Forderung, sich seine Diazolösungen, und zwar jeweils vor dem Gebrauche selbst darzustellen, und diese umständliche, kostspielige und für den Färber vielfach schwierige Arbeit ist es, welche eine günstigere Entwickelung des Verfahrens erschwert.

Es wurde daher schon lange als eine Aufgabe der Technik betrachtet, die Diazoverbindungen in eine haltbare versandfähige Form zu bringen, um sie dem Färber und Drucker in fertigem Zustande liefern zu können.

Dieses Ziel soll durch nachstehendes Verfahren erreicht werden.

Es wurde nämlich gefunden, dass in Gegenwart überschüssiger (Mineral-)Säuren, d. h. von mehr Säure, als zur Diazotirung nothwendig ist, die Diazoverbindungen eine solche Beständigkeit erhalten, dass sie ohne wesentliche Zersetzung anhaltend einer Temperatur bis ca. 45° ausgesetzt und so eingeengt bezw. zur Trockne verdampft werden können. Auf solche Weise gelangt man zu Diazoverbindungen in concentrirter oder fester Form, welche sehr beständig sind, sich gut wieder in Wasser lösen und deren Lösungen ohne Weiteres in der üblichen Weise zur Herstellung des Farbstoffes auf der Faser benutzt werden können.

Die in der Entzündlichkeit der Diazoverbindungen liegende Gefahr beseitigt oder vermindert man, indem man dieselben mit unver-

brennlichen Mitteln, wie Schwefelsäure, Thonerde oder Natriumsulfat, mischt, oder diese Zusätze gleich von vornherein der einzudampfenden Lösung beigiebt.

Die noch nicht völlig zur Trockne verdampften Diazolösungen, d. h. die, welche in Teig- oder Syrupform zur Verwendung kommen sollen, sind zwar an sich nicht entzündlich, aber auch hier ist die Beimengung eines solchen Verdünnungsmittels geboten, damit auch im Falle des etwaigen Eintrocknens die Entzündbarkeit die Grenzen des Ungefährlichen nicht überschreitet. Die zur Syrupconsistenz eingeengten Diazolösungen können auch in der Weise in eine trockene pulverige Form gebracht werden, dass man sie mit einer entsprechenden Menge eines Wasser aufsaugenden Mittels, wie wasserfreiem Natronsulfat oder gebranntem Alaun, vermischt.

Beispiele.

1. Diazoverbindung des p-Nitranilins.

Die Darstellung der Diazoverbindung des p-Nitranilins kann schon mit einem geringen Säureüberschuss, etwa 5 Proc. über die theoretische Menge, bewirkt werden, und eine so zubereitete Lösung erfüllt, frisch zur Farbstofffabrikation verwendet, als Diazoverbindung vollständig ihren Zweck. Ein Aufbewahren derselben ist aber nicht möglich, denn schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stellt sich unter Abscheidung eines schmutzig gelben Niederschlages theilweise Zersetzung ein, die bei erhöhter Temperatur schnell zunimmt.

Anders verhält sich die Diazolösung, wenn sie sofort nach der Zubereitung mit einem grösseren Ueberschusse von Säure — etwa 50 Proc. der theoretischen Menge — versetzt oder dieser Ueberschuss schon von vornherein bei der Diazotirung zugegeben wird.

Eine so zubereitete Diazolösung zeigt nun nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei erhöhter Temperatur eine verhältnissmässig lange Beständigkeit, welche ein Eindampfen derselben gestattet. Es werden 14 kg p-Nitranilin mit 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure 66°, nach dem üblichen Verfahren, aber in möglichst concentrirter wässeriger Lösung diazotirt. Die Diazolösung wird filtrirt und in einem Vacuumapparate aus Blei oder Kupfer, zweckmässig bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur, eingeengt; die Masse wird am besten, wenn die Concentration bis Syrup- oder Teigform vorgeschritten ist, aus dem Apparate herausgenommen und mit der gleichen Gewichtsmenge an wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie in Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird, oder es wird die Diazolösung gleich mit 50 kg Natrium- bezw. 15 kg Thonerdesulfat versetzt und damit zur Trockne verdampft. Der in der Vorschrift gegebene Ueberschuss an Schwefelsäure kann auch durch Salzsäure ersetzt oder in Form von sauren Salzen, wie Natriumbisulfat

oder schwefelsaurer Thonerde, zugeführt werden. Diese Salze scheinen für die Beständigkeit der Diazolösung besonders günstig zu wirken.

2. Diazoverbindung des Dianisidins.

Es werden 25 kg Dianisidin mit 14 kg Nitrit und 35 kg Schwefelsäure, 66°, nach dem üblichen Verfahren in möglichst concentrirter wässeriger Lösung diazotirt und die Diazolösung nach dem Filtriren im Vacuumverdampfapparate unter Zusatz von 60 kg Thonerdesulfat eingedampft, mit der Vorsicht, dass die Temperatur von 45° thunlichst nicht überschritten wird. Im Uebrigen wird ganz so wie beim p-Nitranilin verfahren.

Eine weitere Reihe von Beispielen findet sich nachstehend in tabellarischer Form aufgeführt:

Amin		Nitrit	Schwefelsäure 66° B.	Salzsäure 20° B.	Zusätze	
p-Toluidin	107 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
o Anisidin	123 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
3 Nitrotoluidine je	152 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	150 g
Nitrophenetidin	182 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
Benzidin	184 g	152 g	240 g	—	Aluminiumsulfat	180 g
Benzidin	184 g	152 g	—	500 g	Aluminiumchlorid	150 g
Benzidin	184 g	152 g	—	500 g	Magnesiumchlorid	120 g
Tolidin	212 g	152 g	240 g	—	Aluminiumsulfat	200 g
Tolidin	212 g	152 g	—	500 g	Aluminiumchlorid	180 g
Dianisidin	244 g	152 g	300 g	—	Kupfersulfat	250 g
Dianisidin	244 g	152 g	—	500 g	Kupferchlorid	200 g
Diphenetidin	272 g	152 g	300 g	—	Zinksulfat	250 g
Mononitrobenzidin	229 g	152 g	300 g	—	Aluminiumsulfat	200 g
Mononitro-o-tolidin	257 g	152 g	300 g	—	Aluminiumsulfat	200 g
Dinitro-o-tolidin	302 g	152 g	300 g	—	Aluminiumsulfat	200 g
α-Naphtidin	284 g	152 g	—	500 g	Aluminiumchlorid	200 g
Di-p-amido-m-nitrotriphenylmethan	160 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
m-Nitrophenyl-di-p-amidoditolylmethan	174 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
p-Nitrophenyldi-p-amidoditolylmethan	174 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g

In vorstehenden Beispielen beträgt der Ueberschuss an Säure über die zur Diazotirung theoretisch erforderliche Menge Säure bei:

120 g Schwefelsäure	66° B.	17,6 g
240 g Schwefelsäure	66° B.	35,2 g
300 g Schwefelsäure	66° B.	95,2 g
500 g Salzsäure	22° B.	26,2 g.

Die möglichst concentrirt dargestellten Diazo- bezw. Tetrazolösungen werden nach erfolgtem Zusatz der anorganischen Salze im

Vacuum bei 35 bis 45° C. bis zur Trockne eingedampft. Die in Wasser leicht löslichen Producte liefern mit β-Naphtol gekuppelt die entsprechenden unlöslichen Azofarbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von haltbaren, löslichen, nicht explosiven Diazoverbindungen in Teig- oder Pulverform, darin bestehend, dass man Diazolösungen in Gegenwart einer grösseren als zur Diazotirung unbedingt nothwendigen Menge Mineralsäure bezw. von den Ueberschuss an Säure ersetzenden sauren Salzen, wie Thonerdesulfat, bei niederen Temperaturen einengt oder zur Trockne verdampft.

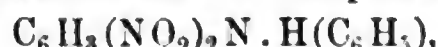
Nr. 85388. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenylazimidobenzolen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 16. Januar 1895.

Ausgangsmaterialien für die Basen des vorliegenden Patentes sind die Einwirkungsproducte von 2-4-Dinitrochlorbenzol auf aromatische Amine, nämlich

1. das von Clemm (Ber. 3, 128) zuerst aus Brom-, von Willgerodt (Ber. 9, 977) aus Chlordinitrobenzol und Anilin dargestellte 2.4-(α)-Dinitrodiphenylamin vom Schmelzpunkte 156°,



$$C_6H_3(NO_2)_2N.H(C_6H_5),$$

2. das von Leymann (Ber. 15, 1236) zuerst auf demselben Wege aus Dinitrochlorbenzol und o-Toluidin dargestellte 2-4-Dinitrophenyltolylamin vom Schmelzpunkte 123°, $C_6H_3(NO_2)_2NH(C_7H_7)$.

Leymann giebt zwar für seinen Körper den Schmelzpunkt 101 bis 102° an, nach den neueren Untersuchungen schmilzt indessen das mehrfach aus Alkohol umkrystallisirte Dinitrophenyltolyl bei 123°. In diesen Basen lässt sich nun die der Imidogruppe benachbarte Nitrogruppe bei der Behandlung mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Schwefelammonium oder Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung, glatt reduciren und man erhält dann die entsprechenden Nitroamidobasen. Das Dinitrodiphenylamin vom Schmelzpunkte 156° liefert so ein Nitroamidodiphenylamin, $C_{12}H_9N(NO_2NH_2)$, vom Schmelzpunkte 116 bis 117°; das Dinitrophenyltolylamin vom Schmelzpunkte 123° liefert ein Nitroamidophenyltolylamin, $C_{13}H_{11}N(NO_2NH_2)$, Schmelzpunkt 121°. Beide Körper sind schwache Basen, die nur mit starken Säuren Salze bilden, welche aber sehr unbeständig sind gegen Wasser. Sie zeichnen sich durch Krystallisationsfähigkeit in hohem Grade aus. Aus verdünntem Alkohol erhält man sie in prächtig tief dunkelrothen Krystallnadeln und Platten, von denen besonders die des Nitroamidophenyltolylamins einen prächtigen goldgrünen Metallreflex zeigen.

Als Derivate eines substituirten o-Phenylendiamins reagiren diese Basen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze derselben genau so, wie o-Phenylendiamin, d. h. sie bilden glatt Azimidobenzolderivate. Aus dem Nitroamidodiphenylamin vom Schmelzpunkte 116 bis 117° entsteht so das bisher unbekannte Nitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 167°, $C_6H_3(NO_2)N_3(C_6H_5)$. Aus heissem Eisessig, worin es leicht löslich, krystallisirt dieser Körper in feinen, grünlichgelben Nadeln, die in Alkohol beinahe, in Wasser aber ganz unlöslich sind. Mit dem von Gattermann und Wichmann (Ber. 21, 1636) beschriebenen Nitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 275° ist der Körper nicht identisch.

Das Nitroamidophenyltolylamin vom Schmelzpunkte 121° liefert bei der Behandlung seiner Salze mit salpetriger Säure ein neues Nitrotolylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 115°, $C_6H_3(NO_2)N_3(C_7H_7)$. Dasselbe ist in Alkohol und in 50 proc. Essigsäure in der Wärme leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen glänzenden gelbbraunen Schüppchen.

Diese nitrirten Substitutionsproducte des Azimidobenzols zeigen weder basische noch saure Eigenschaften und stellen Körper von grosser Beständigkeit dar. Sie lösen sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure und fallen beim Versetzen der Lösung mit Wasser unverändert wieder aus. Beim Nitriren dieser Azimidobenzole in Schwefelsäure erhält man neue, und zwar Dinitroderivate dieser Körperclasse. Das Nitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 167° liefert hierbei ein Dinitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 190°, $C_{12}H_7N_3(NO_2)_2$. Dasselbe ist in siedendem Alkohol fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, aus welchem es in undeutlichen, gelblichen Krystallblättchen herauskommt.

Unter denselben Bedingungen erhält man beim Nitriren des Nitrotolylazimidobenzols vom Schmelzpunkte 115° ein neues Dinitrotolylazimidobenzol, $C_{13}H_9N_3(NO_2)_2$, vom Schmelzpunkte 201°. Seine Löslichkeitsverhältnisse ähneln sehr denen des Phenylderivates, nur ist der aus Eisessig umkrystallisirte Körper rein weiss. Die relative Stellung der neu eingetretenen Nitrogruppe in beiden Körpern ist noch ungewiss. Nur so viel dürfte feststehen, dass die zweite eintretende Nitrogruppe den anderen noch nicht substituirten Benzolkern aufsucht. Diese Dinitroazimidobenzolderivate lassen sich nun leicht und glatt an beiden Nitrogruppen reduciren und liefern dabei die Basen, welche Gegenstand vorliegenden Patentes sind. Zur Reduction eignen sich die üblichen Methoden, z. B. Zinn und Salzsäure oder Eisen und Schwefelsäure. In dem einen Falle erhält man schliesslich die Basen als Chlorhydrate, in dem anderen ist die Isolirung der freien Base aus dem mit Kalkmilch neutralisirten Reductionsgemische durch Auskochen mit Wasser vorzuziehen.

Das Dinitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 190° liefert

bei der Reduction ein Diamidophenylazimidobenzol, dessen Chlorhydrat nach der Formel $C_{12}N_3H_7(NH_2)_2 . 2HCl$ zusammengesetzt ist. Dasselbe bildet weisse, glänzende Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die freie Base ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, grauweissen, verfilzten Nadeln, die Krystallwasser enthalten. Nach dem Trocknen bei 100° zeigen sie den Schmelzpunkt 153°. In Alkohol ist die Base äusserst leicht löslich; sehr schwer dagegen in Benzol, woraus sie in glasglänzenden, derben Nädelchen langsam herauskommt, die ebenfalls bei 153° schmelzen. Aus dem Dinitrotolylazimidobenzol vom Schmelzpunkte 201° erhält man beim Reduciren eine der vorigen ähnliche Base, nämlich das Diamidotolylazimidobenzol. Das Chlorhydrat dieser Base zeigt die Zusammensetzung $C_{13}N_3H_9(NH_2)_2 . 2HCl$ und ist in Wasser etwas weniger leicht löslich als das der Phenylbase. Die freie Base kann aus Wasser nur schwer in guten Krystallen erhalten werden, weil die Verbindung beim Erkalten der Lösungen meist in halbfestem, klebrigem Zustande ausfällt und dann erst allmälig fest wird. Dagegen löst sich die trockene Base, wenn auch schwer, in siedendem Benzol und krystallisirt dann beim Erkalten in schönen, glasglänzenden, harten Prismen, welche den Schmelzpunkt 155° zeigen. Einen sehr charakteristischen Unterschied zeigen die beiden Basen beim Ausfällen aus ihren Salzlösungen durch Alkalien. Während das Diamidophenylazimidobenzol hierbei in äusserst feinen Nadeln sich abscheidet, die den ganzen Gefässinhalt zu einer Gallerte erstarren machen, trübt sich die Lösung des Diamidotolylazimidobenzols unter diesen Umständen milchig und scheidet die Base langsam als ölige Tropfen ab, die erst nach längerem Stehen fest werden. In dieser Hinsicht zeigt das Diamidotolylazimidobenzol eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit seiner Muttersubstanz, dem Azimidobenzol.

Beispiele.

I. Reduction des Dinitrodiphenylamins zu Nitroamidodiphenylamin.

130 Thle. Dinitrodiphenylamin werden als feines Pulver mit 400 Thln. Alkohol von 95 Proc. angerührt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 210 Thln. krystallisirtem Schwefelnatrium in ungefähr dem gleichen Gewichte Wasser versetzt. Die Reduction beginnt unter starker Selbsterwärmung und vollendet sich ohne Zuhülfenahme weiterer Erwärmung in kurzer Zeit, wobei alles mit tief rothbrauner Farbe in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisirt das Nitroamidodiphenylamin vollständig aus. Es wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Auswaschen mit Wasser von den mit auskrystallisirten Salzen befreit. Es ist dann sogleich völlig rein. Die Ausbeute ist sehr befriedigend

II. Darstellung des Nitrophenylazimidobenzols.

115 Thle. Nitroamidodiphenylamin werden mit 500 Thln. Wasser zur feinen Paste vermahlen und mit einer Lösung von 35 Thln. Nitrit in 200 Thln. Wasser versetzt. Diese Mischung lässt man unter guter Rührung und Eiskühlung in eine Lösung von 250 Thln. 66grädiger Schwefelsäure in 2500 Thle. Wasser einlaufen. Die Bildung des Azimidobenzols beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet. Man filtrirt dasselbe ab, wäscht neutral und trocknet das abgepresste Product. Die Ausbeute ist hierbei völlig quantitativ.

III. Nitrirung des Nitrophenylazimidobenzols.

120 Thle. trockenen und gesiebten Nitrophenylazimidobenzols werden bei 15 bis 20° in 1000 Thln. 66grädiger Schwefelsäure gelöst und nach erfolgter Abkühlung auf 6° mit 120 Thln. Nitrirsäure von 26 Proc. HNO_3-Gehalt langsam unter Rühren versetzt. Zuletzt kann die Temperatur auf + 10° steigen. Nach beendeter Nitrirung wird auf gehacktes Eis gegossen und das so gefällte Dinitroproduct bis auf 1 bis 2 Proc. Säuregehalt ausgewaschen. Die Ausbeute ist auch hier sehr günstig.

IV. Reduction des Dinitrophenylazimidobenzols.

Das, wie bei III. beschrieben, noch säurehaltige Dinitrophenylazimidobenzol kommt direct, d. h. ungetrocknet, zur Reduction. Dieselbe wird in einem Rührapparate mit 280 Thln. Eisenspänen und eben so viel Wasser bei 100° vorgenommen und ist nach etwa sechs Stunden beendigt. Es wird dann mit Kalkmilch neutralisirt und das Reductionsproduct durch Auskochen mit Wasser von dem Eisen- und Gypsrückstand getrennt. Beim Erkalten krystallisirt das Diamidophenylazimidobenzol in reinem Zustande aus. Die Mutterlaugen enthalten nur mehr sehr wenig der Base gelöst. Auch hierbei finden keine Verluste statt.

Die Darstellung des Diamidotolylazimidobenzols verläuft eben so glatt. Die so erhaltenen Diamidobasen sollen zur Darstellung direct ziehender Baumwollazofarbstoffe dienen.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung von zweifach amidirten, aromatisch substituirten Amidobenzolabkömmlingen durch auf einander folgende partielle Reduction, Azimidirung, Nitrirung und Reduction der aus 2-4-Dinitrochlorbenzol oder 2-4-Dinitrobrombenzol und Aminen der Benzolreihe erhaltenen Diphenylaminderivate.
2. Als besondere Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens
   a) die Darstellung von Diamidophenylazimidobenzol,
   b) die Darstellung von Diamido-o-tolylazimidobenzol.

Nr. 85389. Cl. 22. Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 53799 vom 1. April 1890.

Vom 20. Juni 1893.

In der Patentschrift Nr. 59523 (Zusatz zu Nr. 53799) ist gezeigt, dass die einfachen und gemischten Diazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins und dessen Analogen mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure die Eigenschaft besitzen, sich abermals diazotiren und mit Farbstoffcomponenten zu sogenannten Polyazofarbstoffen vereinigen zu lassen. Diese letzteren Farbstoffe, welche sich durch ihre schönen schwarzen Nuancen, sowie durch ihre Waschechtheit auszeichnen, lassen sich sowohl in Substanz wie auf der Faser darstellen; in einzelnen Fällen, zumal wenn der entstehende Farbstoff in Wasser nicht genügend löslich ist, erscheint es jedoch vortheilhafter, den letzteren Weg einzuschlagen.

Es wurde nun neuerdings beobachtet, dass sich die in der genannten Patentschrift aufgeführten Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Vortheil durch die entsprechenden Farbstoffe aus der sich von dieser Disulfosäure ableitenden $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure ersetzen lassen.

Auch hier kann die Weiterdiazotirung und Kuppelung sowohl in Substanz wie auf der Faser vorgenommen werden.

Man gelangt auf diese Weise zu blauschwarzen, violettschwarzen, braunschwarzen bis grauschwarzen Farbstoffen bezw. Färbungen, die namentlich durch hervorragende Echtheit gegen Wäsche und Walke ausgezeichnet sind.

Beispiele:

Beispiel I.

Polyazofarbstoff, erhalten durch Weiterdiazotiren des aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure gebildeten Diazofarbstoffes und Kuppeln desselben mit 2 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (N-W).

21,2 kg Tolidin werden in der üblichen Weise diazotirt und die erhaltene Tetrazoverbindung wird sodann in eine sodaalkalische Lösung von 47,8 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure einfliessen gelassen. Nach 12stündigem Rühren wird der entstandene Disazofarbstoff, auf ca. 90° erwärmt, ausgesalzen und abfiltrirt. Man schlämmt denselben sodann wieder mit Wasser an, fügt eine concentrirte Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit zu und lässt nun unter guter Kühlung Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zufliessen. Man rührt abermals 12 Stunden, filtrirt die Diazoverbindung ab und trägt sie in eine gut gekühlte

sodaalkalische Lösung von 44,8 kg α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (N-W) ein. Nach 12 stündigem Stehen wird der fertige Polyazofarbstoff auf ca. 90° erwärmt, ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Bade ein Violett bis Violettschwarz.

Beispiel II.

Trisazofarbstoff aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure.

24,4 kg Dianisidin werden in der üblichen Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und die letztere zu einer schwach essigsauren, mit Natriumacetat im Ueberschusse versetzten Lösung von 22,4 kg α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (N-W) zugegeben. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, was bei gutem Rühren nach ca. 12 Stunden der Fall zu sein pflegt, lässt man das Ganze in eine sodaalkalische Lösung von 23,9 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure einfliessen. Nach 12 stündigem Umrühren wird der gebildete gemischte Disazofarbstoff auf ca. 90° erwärmt, ausgesalzen und abfiltrirt. Hierauf wird mit Wasser angeschlämmt und nach Zusatz von 6,9 kg Natriumnitrit so lange unter Kühlung Salzsäure zugefügt, bis die Reaction stark sauer ist. Man rührt wieder 12 Stunden, filtrirt sodann die gebildete Diazoverbindung ab und trägt sie in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte schwach essigsaure Lösung von 24 kg $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (S) ein. Nach abermaligem 12 stündigem Rühren erwärmt man auf ca. 60°, macht mit Soda alkalisch, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der auf diese Weise isolirte Polyazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in dunkelblauen bis blauschwarzen Tönen an.

Beispiel III.

Polyazofarbstoff, erhalten durch Vereinigung von 1 Mol. Benzidin mit 1 Mol. Salicylsäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, Weiterdiazotiren des gebildeten gemischten Disazofarbstoffes und Kuppeln mit 1 Mol. $\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure.

Die Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin lässt man in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure einlaufen. Nach ungefähr sechs Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes gewöhnlich beendet. Hierauf lässt man eine sodaalkalische Lösung von 23,9 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure zufliessen. Nach 12 stündigem Rühren erwärmt man auf ca. 90°, salzt aus, filtrirt, schlämmt wieder mit wenig Wasser an, setzt 6,9 kg Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung zu und lässt dann unter Kühlung einen Ueberschuss von Salzsäure zulaufen. Nach 12 Stunden filtrirt man die Diazover-

bindung ab und giebt sie zu einer sodaalkalischen Lösung von 23,9 kg $\beta_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure. Nach 12 Stunden ist der Trisazofarbstoff fertig gebildet und kann nach dem Erwärmen auf 90° durch Aussalzen, Pressen und Trocknen isolirt werden.

Derselbe färbt Baumwolle ohne Beize braunschwarz.

Beispiel für die Erzeugung derartiger Polyazofarbstoffe auf der Faser:

Beispiel IV.

Erzeugung des Tetrazofarbstoffes aus 1 Mol. Tolidin, 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure und 2 Mol. β-Naphtol auf der Faser.

10 kg Baumwolle werden in einem Färbebade, das 0,6 kg des Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid und 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure enthält, unter Zusatz von Glaubersalz und Seife oder Kochsalz in üblicher Weise ausgefärbt und gut gespült. Alsdann wird die blaugefärbte Baumwolle in eine Lösung von 0,2 kg Natriumnitrit in 200 Liter kalten Wassers, welche mit 0,6 kg Salzsäure (20° B.) angesäuert wurde, gebracht und in derselben gut umgezogen. Die blaue Färbung der Baumwolle verschwindet dabei und geht in ein grünliches Grauschwarz über. Nach vollendeter Diazotirung wird die Baumwolle gut gespült und in eine Auflösung von 0,5 kg β-Naphtolnatrium in 2000 Liter Wasser gebracht. Durch gutes Umziehen wird dafür Sorge getragen, dass das β-Naphtol mit allen Theilen der Baumwolle in Berührung kommt. Die Kuppelung ist bald beendet, und die nun schwarz gefärbte Baumwolle wird ausgewaschen und getrocknet.

Verwendet man an Stelle des β-Naphtols Resorcin, so erhält man ein grünliches Schwarz, mit m-Phenylendiamin entsteht ein Braunschwarz, mit Aethyl-β-naphtylamin entsteht ein Violettbraunschwarz, mit Dioxynaphtalinsulfosäure entsteht ein Violettschwarz, mit Amidonaphtolsulfosäure entsteht ein Violettschwarz u. s. w.

In gleicher Weise erhält man die übrigen Farbstoffe bezw. die entsprechenden Färbungen, wenn man in den obigen Beispielen die dort selbst benutzten Farbstoffe durch andere einfache oder gemischte Diazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure ersetzt und dieselben entweder direct oder nach dem Aufbringen auf die Faser weiterdiazotirt und mit irgend welchen Farbstoffcomponenten combinirt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 53799, darin bestehend, dass man statt der dort verwendeten Farbstoffe hier die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen benutzten Diamine und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure verwendet und dieselben in Substanz oder auf der Faser nach dem Weiterdiazotiren mit Farbstoffcomponenten combinirt.

Nr. 85690. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen violetten bis blauen Safraninazofarbstoffen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 30. Juni 1894.

In der Patentschrift Nr. 61692 ist mitgetheilt, dass die Azokörper, welche bei der Einwirkung von Diazosafraninen auf Naphtole entstehen und bis dahin in der Literatur nur kurz als unlösliche Niederschläge Erwähnung gefunden hatten, einen stark basischen Charakter zeigen und sich durch Säuren in wasserlösliche Farbstoffsalze überführen lassen. Dieselben färben insbesondere gebeizte Baumwolle in violetten bis blauen Tönen von ganz ausserordentlicher Licht- und Waschechtheit an. Die Farbbasen vereinigen sich hierbei mit der als Beize verwendeten Gerbsäure etc. unter Mitwirkung der Metall-(Antimon-, Eisen-) Salze zu unlöslichen Gerbsäuredoppelsalzen, Metallotanninlacken, auf deren ausserordentliche Beständigkeit die ausgedehnte Anwendung der genannten Farbstoffe (Indoinblau) als Ersatzmittel für Indigo sich gründet.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Wasserunlöslichkeit und damit die technische Unbrauchbarkeit der genannten Safraninazonaphtolbasen durch den Umstand bedingt ist, dass sie sich aus alkalischen und salzhaltigen Lösungen abscheiden, sei es, dass sie in Folge dessen in einer besonderen molecularen Beschaffenheit ausfallen, sei es, dass sie lockere dissociirbare Metall- oder Metallsalzverbindungen repräsentiren und dass sie in eine zum Färben und Drucken genügend lösliche Form umgewandelt werden können, wenn man sie, statt sie durch Behandlung mit Säuren in die Salze umzuwandeln (deren Wasserlöslichkeit durch die Beimengungen nicht wesentlich beeinflusst wird), einem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser unterwirft. In dem Maasse, wie sich hierdurch die moleculare Beschaffenheit des Niederschlages ändert bezw. das Alkali und die Salze entfernt werden und die Dissociation etwaiger Alkali- oder Alkalisalzverbindungen fortschreitet, beginnt die Löslichkeit in Wasser zuzunehmen; sie ist eine praktisch genügende geworden, sobald das Waschwasser sich intensiver violett zu färben begonnen hat. Die im Rückstande verbleibenden Farbbasen haben nunmehr die Fähigkeit gewonnen, in gleicher Weise wie die früher beschriebenen Salze beim Färben und Drucken mit Tannin etc. und Metallsalz zu den oben besprochenen werthvollen Metallotanninlacken zusammen zu treten.

Dieses Resultat ist trotz seiner scheinbaren Einfachheit doch technisch von grosser Bedeutung, indem es zum ersten Male eine directe technische Verwendung für die bereits seit länger als neun Jahren bekannten und bisher völlig werthlosen Safraninazonaphtole erschliesst.

Dasselbe ist für alle in der Patentschrift Nr. 61692 besprochenen Safraninazonaphtole in gleicher Weise anwendbar.

Beispiel: 7 kg Safranin T werden in bekannter Weise diazotirt und mit 3 kg β-Naphtol, gelöst in 160 Liter Wasser und überschüssiger Natronlauge, combinirt. Nach mehrstündigem Rühren wird der entstandene schwärzlichviolette Niederschlag des Safraninazo-β-naphtols mittelst der Filterpresse abfiltrirt, der Presskuchen wieder mit Wasser angerührt, erneut in die Filterpresse gebracht und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis der beschriebene Löslichkeitsgrad eingetreten ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung der im Anspruch des Patentes Nr. 61692 genannten, nach der Patentschrift desselben dargestellten, bei dem Ueberschusse des Alkalis, zumal Aetzalkalis, unlöslichen Farbbasen in wasserlösliche, darin bestehend, dass man dieselben mit Wasser so lange auswäscht, bis die Waschwässer sich intensiver violett bis blau zu färben begonnen haben.

Nr. 85932. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 12. Februar 1895.

Der Azofarbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol ist seit vielen Jahren bekannt, fand jedoch keine Verwendung, da er zu schwer löslich war. In der Patentschrift Nr. 61692 wurde beschrieben, dass er durch Säuren in Salze übergeführt werden kann, die genügend löslich sind, um in Form von Paste in der Färberei benutzt werden zu können. Wie üblich, wurde bei dem Verfahren dieses Patentes die Combination mit β-Naphtol in stark alkalischer Lösung vorgenommen (s. Beispiel I.). Ein weit besser lösliches Product wird erhalten, wenn bei der Farbstoffbildung die Gegenwart von Alkalien überhaupt gänzlich ausgeschlossen wird. Es konnte zweifelhaft sein, ob β-Naphtol mit einem Diazokörper ohne Alkali reagiren würde. Liebermann hat gezeigt (Ber. **16**, 2859), dass wohl das α-Naphtol, nicht aber das β-Naphtol ohne Gegenwart überschüssiger Alkalien mit Diazokörpern sich vereinigen lässt. Es war daher überraschend, dass Diazosafranine mit β-Naphtol bei Gegenwart freier organischer Säure, insbesondere von Essigsäure und Kohlensäure, zusammentreten. Diese Bildungsbedingung ergab zunächst ein reineres Product, da die zersetzende Wirkung der Alkalien auf Diazosafranine (dieselben werden schon durch Soda fast momentan zerstört) ausgeschlossen war; aber es zeigte sich noch ausserdem, dass die erhaltenen Producte direct vollkommen wasserlöslich sind, und zwar zum Theil so leicht löslich, dass sie mit Kochsalz ausgefällt werden müssen.

Beispiel: 35 kg Safranin S werden in 1000 Liter Wasser gelöst und in der Kälte mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit in die blaue, leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt. Andererseits werden 14,4 kg Naphtol und 4 kg Natronhydrat in 1000 Liter Wasser gelöst und die Lösung schwach angesäuert, so dass das Naphtol sich in sehr fein vertheiltem Zustande ausscheidet. Hierzu giebt man 20 kg essigsaures Natron und setzt dann die Diazoverbindung hinzu. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man wärmt etwas an und fällt den Farbstoff mit Salzwasser. Es wird alsdann abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Wird in diesem Beispiele an Stelle von Acetat Natriumbicarbonat verwendet und durch Einhaltung niederer Temperatur dafür Sorge getragen, dass die Lösung nach dem Vermischen der beiden Theile stets mit Kohlensäure gesättigt ist, so wird an dem Verlaufe der Reaction und dem Ergebnisse nichts geändert.

Als brauchbare Safranine kommen das Phenosafranin und seine Homologen, sowie ihre Mono- und asymmetrischen Dialkylderivate zur Verwendung.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen durch Combination von Diazosafraninen und β-Naphtol bei Gegenwart von freien organischen Säuren.

Nr. 85989. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der (v)m-Amido-m-nitrosalicylsäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 23. Februar 1895.

Bekanntlich wird p-Amidophenol durch wässerige Salpetersäure mit grosser Leichtigkeit zu Chinon oxydirt, ohne dass eine Nitrirung stattfindet. Lässt man die Salpetersäure unter Ausschluss von Wasser einwirken, indem man zur Lösung des p-Amidophenols in concentrirter Schwefelsäure Salpeterschwefelsäure langsam hinzufügt, so ist, selbst bei Einhaltung von Temperaturen unter 0° C., eine Nitrirung nicht herbeizuführen, vielmehr findet lebhafte Oxydation unter tiefer gehender Zersetzung des Molecüls statt. Es hat sich nun gezeigt, dass die o-Carbonsäure des p-Amidophenols — die p-Amidosalicylsäure — ein vollständig anderes Verhalten zeigt und durch Salpeterschwefelsäure quantitativ in ein Nitroderivat übergeführt werden kann. Eine Nitroamidosalicylsäure vom Fp. 220° ist von Babcock (Ber. **12**, 1345) aus der Di-m-nitrosalicylsäure dargestellt worden. Durch Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff wird sie in α-Nitrosalicylsäure (Fp. 228° C.) übergeführt, besitzt also die folgende Constitution:



$$NH_2 : NO_2 : OH : COOH = 1:5:2:3.$$

Die vorliegende Nitrosäure ist eine neue Isomere dieser Säure und besitzt nach den angestellten Untersuchungen die Constitution:



$$NH_2 : NO_2 : OH : COOH = 1:3:4:5.$$

Die Stellung der Substituenten ergiebt sich aus der Constitution des Ausgangsmaterials, sowie aus der Identität des Reductionsproductes mit der Diamidosalicylsäure 1.3.4.5 von Saytzew (Ann. **133**, 221).

Zur Herstellung der neuen Nitroamidosalicylsäure verfährt man z. B. wie folgt:

77 kg freie Amidooxybenzoësäure werden in 350 kg 66grädiger Schwefelsäure gelöst, die Mischung auf 0 bis 5° C. gekühlt und langsam und unter guter Kühlung 110 kg einer 30 proc. HNO_3 enthaltenden Salpeterschwefelsäure eingetragen. Nachdem alle Salpetersäure eingelaufen ist, lässt man die Temperatur innerhalb einer halben Stunde bis 15° C. Steigen und verdünnt dann rasch mit Eis. Hierbei scheidet sich die Nitrosäure nahezu vollständig aus, während etwa unveränderte Amidosäure als Sulfat gelöst bleibt. Man filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus.

Da für die technische Verwendung hauptsächlich die Diazoverbindung der Säure in Betracht kommt, so kann man auch die verdünnte Nitrirung direct diazotiren und die sehr schwer lösliche Diazonitrooxybenzoësäure isoliren. Diese Methode der Isolirung bewirkt zugleich eine einfache Trennung von anderen Säuren. Es ist daher nicht unbedingt erforderlich, zur Nitrirung die reine p-Amidosalicylsäure zu verwenden; es kann vielmehr auch die aus roher Nitrosalicylsäure gewonnene, Orthoverbindung enthaltende Säure benutzt werden.

Die Amidonitrooxybenzoësäure schmilzt unter Zersetzung bei 240° C. Sie ist schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser und kann daraus in glänzenden Blättern krystallisirt erhalten werden. Sie ist nahezu unlöslich in Chloroform, Ligroïn, Benzol. Die freie Säure ist nur schwach gelblich gefärbt. Ihre Salze zeigen charakteristische Färbungen. Die neutralen Salze sind orange gefärbt und krystallisiren leicht. Das Natronsalz lässt sich leicht in Form brauner, kurzer Prismen erhalten. Die basischen Salze sind intensiv carmoisinroth gefärbt und meist leicht löslich. Mit Nitrit behandelt, geht die Säure in die fast unlösliche, schwach gelblich gefärbte Diazosäure über. Diese reagirt wesentlich energischer mit Aminen und Phenolen als die Diazosalicylsäure. Die daraus abgeleiteten Azoderivate zeigen die bei den Azokörpern aus Nitraminen nicht selten beobachtete hervorragende Lichtbeständigkeit und Alkaliechtheit.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von (v)m-Amido-m-nitrosalicylsäure 1.3.4.5 durch Nitriren von Amidooxybenzoësäure 1.4.5 in schwefelsaurer Lösung bei Temperaturen unter 20° C.

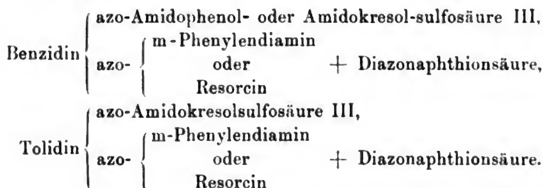
Nr. 86009. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von corinth- und bordeauxrothen Trisazofarbstoffen.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 71182 vom 13. Juli 1892.

Vom 23. October 1894.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 71182 sind noch die folgenden Trisazofarbstoffe aus gemischten Congofarbstoffen, welche Amidophenol- oder Amidokresolsulfosäure III. enthalten, dargestellt worden:


Benzidin { azo-Amidophenol- oder Amidokresol-sulfosäure III,
azo- { m-Phenylendiamin oder Resorcin + Diazonaphthionsäure,

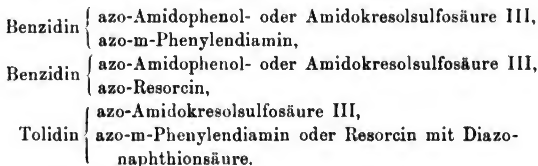
Tolidin { azo-Amidokresolsulfosäure III,
azo- { m-Phenylendiamin oder Resorcin + Diazonaphthionsäure.

Die Amidokresolsulfosäure III ist diejenige Säure, welche nach dem Verfahren des Patentes Nr. 74111 aus p-Toluidindisulfosäure entsteht.

Bezüglich der Herstellung dieser Farbstoffe kann auf das im Hauptpatente angeführte Beispiel hingewiesen werden.

Die Farbstoffe liefern auf ungebeizte Baumwolle corinth- und bordeauxrothe Nuancen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination der Farbstoffe:


Benzidin { azo-Amidophenol- oder Amidokresolsulfosäure III,
azo-m-Phenylendiamin,

Benzidin { azo-Amidophenol- oder Amidokresolsulfosäure III,
azo-Resorcin,

Tolidin { azo-Amidokresolsulfosäure III,
azo-m-Phenylendiamin oder Resorcin mit Diazonaphthionsäure.

Nr. 86071. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rothvioletter Azofarbstoffe.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 25. März 1894.

Die Dinitraniline im Allgemeinen und speciell das am leichtesten erhältliche m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) haben zur Dar-

stellung von Azofarbstoffen bisher praktisch keine Verwendung gefunden.

In der Patentschrift Nr. 44171 wird zwar die Darstellung violetter (richtiger braunvioletter) Azofarbstoffe aus m-Dinitranilin und β-Naphtylaminsulfosäuren beschrieben, allein diese Farbstoffe — über deren Färbeeigenschaften in der genannten Patentschrift keinerlei Angaben gemacht werden — sind niemals in den Handel gekommen und das ihre Darstellung schützende Patent ist nach $3^1/_2$jährigem Bestehen, am 8. April 1891, erloschen.

Es hat sich nun gezeigt, dass das m-Dinitranilin sich mit den alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren leicht zu Farbstoffen vereinigt, welche denen des Patentes Nr. 44171 schon durch ihre reinere rothviolette Nuance überlegen sind und sich von denselben typisch dadurch unterscheiden, dass sie bei viel besserer Löslichkeit ein Egalisirungs- und Durchfärbevermögen zeigen, wie es nur den besten Farbstoffen dieser Art, wie Echtgelb, Azokarmin etc., eigen ist und wie es speciell bei Vertretern der Azofarben nur vereinzelt angetroffen wird; überdies sind sie bei tadelloser Alkaliechtheit in Bezug auf Lichtechtheit anderen bisher bekannten und in Frage kommenden Farbstoffen, wie Säureviolett und -blau, weit überlegen.

Beispiel für die Darstellung des Farbstoffes aus Dinitranilin und Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure.

18,3 kg m-Dinitranilin werden durch Eintragen in eine Lösung der berechneten Menge Nitrosylsulfat in concentrirter Schwefelsäure in die Diazoverbindung übergeführt und die Mischung auf Eis gegossen; die Reactionsflüssigkeit lässt man in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 28 kg diäthyl-m-amidobenzolsulfosaurem Natron einfliessen, worauf der in grünglänzenden Nädelchen abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird.

Der so erhaltene Farbstoff löst sich leicht mit violetter Farbe in Wasser; auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung schlägt die Farbe nach Roth um, Natronlauge erzeugt violette Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst mit bläulichrother Farbe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung rothvioletter, gut egalisirender alkali- und lichtechter Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man diazotirtes m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit alkylirtem m-Amidobenzolsulfosäuren kuppelt.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man diazotirtes m-Dinitranilin mit Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt.

Nr. 86096. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Basen aus m-Diaminen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 15. November 1894.

Die primären m-Diamine liefern, in einem Lösungsmittel mit Schwefel gekocht, unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff wohl charakterisirte schwefelhaltige Basen.

o- und p-Diamine zeigen nach den bisherigen Beobachtungen diese Reaction nicht.

Von dem in den Ber. **17**, 2658 beschriebenen Producte unterscheiden sich die nach diesem Verfahren dargestellten Verbindungen durch ihre bedeutend geringere Löslichkeit in Alkohol und ihre Krystallisationsfähigkeit. Die in derselben Zeitschrift Jahrgang XXII, 3, 849 geschilderten schwefelhaltigen Körper sind Derivate von o-Diaminen, während die vorliegenden sich von m-Diaminen ableiten.

Zur Darstellung dieser neuen geschwefelten Körper verfährt man wie folgt:

10,8 kg m-Phenylendiamin werden in ungefähr 80 kg Spiritus gelöst und mit 6,4 kg Schwefel am Rückflusskühler gekocht. Alsbald beginnt die Reaction unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Sobald diese aufhört (nach ca. fünf bis sechs Stunden), ist die Reaction zu Ende. Der Alkohol wird nun abdestillirt, der ölige Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtrirt. Aus dem Filtrat wird mit Soda die neue Base als ein grüngelber Niederschlag ausgefällt. Dieselbe ist in Wasser vollkommen unlöslich, auch die meisten organischen Lösungsmittel nehmen sie nur wenig auf, verhältnissmässig leicht löst sie sich dagegen in Eisessig, Aceton oder Essigäther. Aus einer Mischung von Aceton und Alkohol krystallisirt sie in schönen, grüngelb gefärbten prismatischen Nadeln, die bei ungefähr 73° schmelzen. Mit Säuren bildet diese neue Schwefelbase wohl charakterisirte Salze, von denen das Chlorhydrat sehr leicht, das Sulfat aber nur schwer in Wasser löslich ist.

Man kann in obigem Beispiele den Alkohol auch durch andere Lösungsmittel des Diamins, wie Wasser, Holzgeist, Benzol, Eisessig u. s. w., ersetzen. Ein Zusatz von Alkali begünstigt im Allgemeinen den Verlauf der Reaction.

Wird in dem Beispiele das m-Phenylendiamin durch das m-Toluylendiamin ersetzt, so erhält man eine geschwefelte Base, die in kleinen Warzen krystallisirt und bei 145° schmilzt.

Bei Verwendung von Triamidodiphenyl (aus m-Mononitrobenzidin) entsteht nach dem gleichen Verfahren ein geschwefeltes Product, das in kleinen Blättchen krystallisirt, die bei etwa 190° unter Schwarzfärbung schmelzen.

Auch das Triamidobenzol (1.2.4) lässt sich in eine geschwefelte Base überführen, die sich aber nur schwer in krystallisirtem Zustande erhalten lässt.

Die neuen Producte finden zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung geschwefelter Basen durch Kochen von m-Diamidoverbindungen mit Schwefel in einem Lösungsmittel mit oder ohne Zusatz von Alkali.
2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, 1-2-4-Triamidobenzol und Triamidodiphenyl.

Nr. 86097. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure und ihren Homologen.

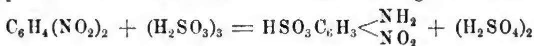
Dr. R. Nietzki in Basel.

Vom 28. Februar 1895.

Im Jahre 1851 hat Piria (Ann. 78, 31) nachgewiesen, dass α-Nitronaphtalin bei der Behandlung mit Ammoniumsulfit in seiner Nitrogruppe reducirt wird, während gleichzeitig eine Sulfosäure in das gebildete Naphtylamin eintritt. Aehnliche Processe finden nach Patent Nr. 79577 bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf Dinitronaphtalin statt, während dieses Reagens nach Patent Nr. 78772 auf Dinitroanthrachinon nur reducirend wirkt.

In der Benzolreihe war bis jetzt ein der Piria'schen Reaction analoger Vorgang noch nicht bekannt. Nitrobenzol wird durch Alkalisulfite nicht angegriffen und das asymmetrische Dinitrochlorbenzol tauscht nach Patent Nr. 65240 sein Chlor gegen die Sulfogruppe aus, ohne dass eine Reduction der Nitrogruppen stattfindet.

Es wurde nun gefunden, dass m-Dinitrobenzol und seine Analogen durch Alkalisulfite leicht angegriffen werden und dass hier eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in den Kern tritt. Es wird mithin nach folgendem Schema:



$$C_6H_4(NO_2)_2 + (H_2SO_3)_3 = HSO_3C_6H_3<^{NH_2}_{NO_2} + (H_2SO_4)_2$$

eine Monosulfosäure des m-Nitranilins gebildet.

Diese Reaction vollzieht sich am leichtesten bei Anwendung von neutralen Alkalisulfiten.

Beispiel I.

In einem mit Rührer versehenen Kessel wird eine Lösung, welche 5 kg neutrales Natriumsulfit in 20 bis 25 Liter Wasser enthält, erwärmt und unter lebhaftem Rühren 1,68 kg m-Dinitrobenzol in kleinen Por-

tionen eingetragen. Sobald das Dinitrobenzol schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaction, welche meistens ein weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nach einiger Zeit hat sich alles zu einer klaren gelbbraunen Flüssigkeit gelöst, welche auf Zusatz von 2,5 bis 3 kg roher Salzsäure zur heissen Lösung die neue Säure in gelblichen Nadeln abscheidet.

Beispiel II.

1,82 kg Dinitrotoluol ($\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}O_2$) werden, wie in Beispiel I., in eine Lösung von 5 kg neutralem Natriumsulfit in 20 Liter Wasser und 2 bis 3 Liter Weingeist eingetragen und im Uebrigen wie bei I. verfahren. Die Reaction erfolgt hier weniger leicht und glatt wie beim Dinitrobenzol.

Die m-Nitranilinsulfosäure bildet in reinem Zustande fast farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, nicht unzersetzt schmelzbare Nadeln. Sie löst sich leicht in freien kohlensauren, sowie essigsauren Alkalien. Durch salpetrige Säure wird sie in eine sehr schwer lösliche Diazoverbindung verwandelt.

Diese m-Nitranilinsulfosäure wird als solche charakterisirt durch die glatte Spaltung in m-Nitranilin und Schwefelsäure, welche sie beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° erleidet. Ihre Zusammensetzung wurde ferner durch die Analyse bestätigt:

Berechnet	S 14,68	N 12,83
Gefunden	S 14,45	N 13,32

Die Nitrotoluidinsulfosäure ist etwas leichter in Wasser löslich als die Nitranilinsulfosäure.

Obigen Eigenschaften zu Folge erscheint die m-Nitranilinsulfosäure mit der von Post und Hartung (Ann. 205, 102) aus m-Nitranilin dargestellten Sulfosäure nicht identisch zu sein.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure und ihren Homologen, darin bestehend, dass m-Dinitrobenzol bezw. m-Dinitrotoluol mit einer wässerigen Lösung oder verdünnt alkoholischen Lösung von neutralen Sulfiten behandelt werden.

Nr. 86100. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe mittelst $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 84991 vom 12. Februar 1895.

Vom 24. Februar 1895.

In der Patentschrift Nr. 84991 ist ein Verfahren zur Darstellung neuer direct ziehender Disazofarbstoffe beschrieben, die sich von Benzidin

bezw. seinen Analogen und der β_3-Sulfosäure des $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalins (Naphtoresorcins) ableiten.

Es ist nun neuerdings eine andere Säure dieser Reihe dargestellt worden, und zwar aus der in der Patentschrift Nr. 79054 beschriebenen, als „Gelbsäure" bezeichneten Dioxynaphtalindisulfosäure durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen.

Da die hierbei entstehende Monosulfosäure sich in der That vom Naphtoresorcin ableitet, folgt daraus, dass sie beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf noch höhere Temperaturen auch ihre letzte Sulfogruppe verliert und dabei in das Naphtoresorcin vom Schmelzpunkte 124° C. übergeht. Die neue Dioxynaphtalinsulfosäure ist bestimmt verschieden von der im Hauptpatente verwendeten und besitzt mit grösster Wahrscheinlichkeit die Sulfogruppe in β_4-Stellung.

Beispiel für die Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure:

1 Thl. Gelbsäure bezw. ein saures Salz dieser Säure wird in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven mit 5 Thln. 5 proc. Schwefelsäure vier Stunden lang auf 210° (Temperatur im Oel) erhitzt. Alsdann wird gekalkt, vom Gyps abfiltrirt, das im Filtrate erhaltene Kalksalz der Monosulfosäure durch Soda in das Natriumsalz übergeführt und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach längerer Zeit ist die ganze Masse steif geworden von auskrystallisirten kleinen Warzen, die abgesaugt werden. Sie stellen das saure Natriumsalz der neuen Naphtoresorcinmonosulfosäure dar.

Die $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure eignet sich in gleicher Weise wie die im Hauptpatente verwendete isomere Säure vorzüglich zur Darstellung von sogen. direct ziehenden Baumwollfarbstoffen, welche neben hervorragender Klarheit noch durch hohe Lichtechtheit und eine sehr grosse Verwandtschaft zur Baumwollfaser ausgezeichnet sind. Die letztere Eigenschaft ermöglicht insbesondere auch ihre Verwendung zur Herstellung sehr dunkler Nuancen.

Das Verfahren zur Erzeugung dieser Farbstoffe ist im Wesentlichen das gleiche wie das im Hauptpatente beschriebene.

Beispiel: 24,4 kg Dianisidin werden in bekannter Weise diazotirt und die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenoläther in eine mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte Lösung von 52,4 kg des sauren Na-Salzes der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung, welche sofort beginnt, ist nach 24 Stunden beendet. Man isolirt durch Zusatz von Essigsäure und Kochsalz, presst und trocknet. Der so erhaltene Disazofarbstoff erzeugt im pottaschealkalischen Bade gefärbt auf Baumwolle sehr klare und lichtechte rothviolette Nuancen.

In der gleichen Weise werden auch die analogen Farbstoffe erhalten durch Ersatz des im obigen Beispiele verwendeten Dianisidins

durch die äquivalente Menge eines anderen p-Diamins, vorzüglich der im Hauptpatente verwendeten, und besitzen die so erhältlichen Farbkörper im Allgemeinen sehr ähnliche Nuancen, wie die entsprechenden Producte des Hauptpatentes.

Auch hier kann statt in ätzalkalischer Lösung auch in sodaalkalischer gekuppelt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer direct ziehender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man statt der im Hauptpatente Nr. 84991 verwendeten $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure hier die isomere β_4-Sulfosäure des $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalins (Naphtoresorcins) benutzt und demgemäss die letztgenannte Säure mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine combinirt.

Nr. 86108. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von direct ziehenden Baumwollfarbstoffen aus Diamidosulfosäuren der Benzolreihe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. August 1893.

In der Patentschrift Nr. 65402 ist gezeigt, dass durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure und analogen, nicht färbenden Monoamidosulfosäuren der Thiazolreihe in alkalischer Lösung in gleicher Weise gelbe Farbstoffe entstehen, die Baumwolle direct anzufärben vermögen.

Bei der Untersuchung über das Verhalten von Diamidosulfosäuren gegen alkalische Oxydationsmittel hat sich nun gezeigt, dass bei Anwendung von Benzidin oder Diamidostilbensulfosäuren die resultirenden Azokörper Farbstoffe darstellen, welche direct auf ungebeizter Baumwolle fixirt werden können.

Die so erhaltenen Producte färben ungebeizte Baumwolle in gelborangen Tönen. Die Wahl des Oxydationsmittels und die Versuchsbedingungen sind jedoch nicht ganz ohne Einfluss auf die Eigenschaften und die Nuance des resultirenden Farbstoffes.

Diese Farbstoffe enthalten im Gegensatze zu den Producten des oben erwähnten Patentes Nr. 65402 meist noch freie Amidogruppen, was insofern technisch wichtig ist, als diese Farbstoffe in Substanz oder nach dem Ausfärben auf der Faser diazotirt und mit Phenolen und Aminen zu neuen Farbstoffen vereinigt werden können.

Beispiele:

Beispiel I.

Eine Lösung von Diamidostilbendisulfosäure in überschüssiger Natronlauge wird bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel unterchlorigsaurem Natron in wässeriger Lösung versetzt, dass ein Ueberschuss desselben noch nach zwei Stunden nachweisbar bleibt.

Die Lösung färbt sich dabei rothbraun und ein Theil des gebildeten Farbstoffes fällt in Form rothbrauner Flocken aus. Der Rest wird durch Aussalzen gewonnen.

Beispiel II.

Mit gleichem Erfolge lässt sich Diamidostilbendisulfosäure auch durch überschwefelsaures Ammon oxydiren.

Man setzt zu der concentrirten Lösung der Sulfosäure in überschüssiger Natronlauge, mit der Vorsicht, dass stets alkalische Reaction bleibt, so viel überschwefelsaures Ammon, dass durch Jodzinkstärkepapier ein Ueberschuss des Oxydationsmittels noch nach zwei Stunden nachweisbar ist; eine Probe der Flüssigkeit, auf Filtrirpapier gebracht, soll gleichmässig orange auslaufen. Der Farbstoff ist dann zum grössten Theile ausgeschieden. Geringe Mengen lassen sich durch Aussalzen der Mutterlauge gewinnen.

Das so nach I. und II. dargestellte Oxydationsproduct ist rothbraun und zeigt nach dem Trocknen einen Metallschimmer. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe. Wasser nimmt den Farbstoff als Alkalisalz mit rothbrauner Farbe auf. Mineralsäuren fällen aus der Lösung des Natronsalzes in Wasser die freie Sulfosäure als schwarzbraune Flocken. Ungebeizte Baumwolle wird besonders bei Kochsalzzusatz gelborange angefärbt. Das Oxydationsproduct enthält noch freie Amidogruppen, lässt sich diazotiren und kuppeln. Durch starke Reductionsmittel erhält man Diamidostilbendisulfosäure aus dem Farbstoff zurück.

Da in dem Oxydationsproducte noch freie Amidogruppen nachweisbar sind und durch Reduction Diamidostilbendisulfosäure zurückgebildet wird, so dürften bei der Oxydation zwei oder mehrere Diamidostilbendisulfosäuremolecüle durch Azoxy- bezw. Azobindung zusammengetreten sein.

Beispiel III.

Auch Bleisuperoxyd oxydirt Diamidostilbendisulfosäure zu einem orangen Farbstoff. Man löst die Sulfosäure in überschüssiger verdünnter Natronlauge, setzt nach und nach das Superoxyd zu und erhitzt unter Umrühren zum Kochen, bis im ausgesalzenen Filtrat durch Oxydationsmittel kein Farbstoff mehr gebildet wird. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendet; die Farbstofflösung wird heiss abfiltrirt und nach dem Erkalten ausgesalzen.

Beispiel IV.

Bei Verwendung von Ferricyankalium verfährt man nach Beispiel III. Hierbei empfiehlt sich concentrirteres Arbeiten und nach beendeter Oxydation kann der Farbstoff direct aus dem alkalischen Reactionsproducte ausgesalzen werden.

Beispiel V.

Oxydirt man in derselben Weise wie die Diamidostilbendisulfosäure Benzidinmonosulfosäure mit unterchlorigsauren Salzen, so färbt sich die Mischung nach kurzer Zeit tiefbraun. Das Oxydationsproduct scheidet sich zum grössten Theil aus. Es ist braun gefärbt und löst sich als Natronsalz ziemlich leicht in heissem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schwarzvioletter Farbe. Es zeigt die beachtenswerthe Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle mit gelboranger Farbe anzufärben. Diese Ausfärbungen lassen sich auf der Faser diazotiren und nehmen dabei eine gelbbraune Färbung an. In bekannter Weise gekuppelt, erhält man z. B. mit β-Naphtol eine rothe, mit Toluylendiamin eine braune Färbung. Ebenso kann das Oxydationsproduct direct diazotirt und gekuppelt werden. Der Farbstoff ist wahrscheinlich als Azoxy- bezw. Azokörper anzusehen.

Beispiel VI.

Ersetzt man im Beispiel V. die Benzidinmonosulfosäure durch Disulfosäure, so erhält man bei der Oxydation ebenfalls substantiv ziehende Farbstoffe.

Man suspendirt beispielsweise die Disulfosäure in überschüssiger verdünnter Natronlauge und setzt dann bei stets herrschender alkalischer Reaction Ammonsupersulfat zu. Es tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit gelbbraune Färbung ein und es vollendet sich die Reaction nach mehrstündigem Stehen. Ist die Farbstoffbildung beendet, oder ist ein Ueberschuss des Oxydationsmittels zwei Stunden nachweisbar, so wird der Farbstoff ausgesalzen.

Beispiel VII.

Im Beispiel VI. lässt sich das Ammonsupersulfat mit gleichem Erfolge durch Ferricyankalium ersetzen.

Man löst bezw. suspendirt die Benzidindisulfosäure mit überschüssiger verdünnter Natronlauge und fügt überschüssiges Ferricyankalium zu. Die Oxydation tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, vollzieht sich aber bei höherer Temperatur rascher. Ist die Farbstoffbildung beendet, so wird ausgesalzen.

Beispiel VIII.

Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Setzt man zu der alkalischen Suspension oder Lösung der Disulfosäure Bleisuperoxyd, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur Oxydation bezw. Farbstoffbildung ein. Ein Anwärmen beschleunigt auch hier die Reaction. Der Farbstoff wird aus dem Filtrat direct oder nach Einengen der Lösung durch Salz gefällt.

Statt der in den Beispielen angeführten Oxydationsmittel lassen sich auch andere alkalische Oxydationsmittel, z. B. unterbromigsaure

Salze, anwenden. Auch kann man in der Weise verfahren, dass man in die alkalische Lösung bezw. Suspension der Amidosulfosäuren Chlor einleitet oder Brom zufügt.

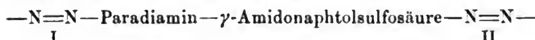
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man die Benzidin- oder die Diamidostilbensulfosäuren mit alkalischen Oxydationsmitteln behandelt.

Nr. 86110. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 29. April 1894.

Als Ausgangsstoffe werden die Tetrazoverbindungen des Patentes Nr. 67104, d. h. also Körper der Zusammensetzung



benutzt, indem man auf diese ein weiteres Molecül γ-Amidonaphtolsulfosäure einwirken lässt. Dieses kann sich mit der Diazogruppe I oder II, oder mit beiden theilweise verbinden. Fände Vereinigung mit I statt, so ergäbe sich der Kern:

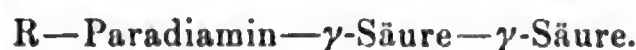


d. h. eine Substanz vom Typus des Diaminschwarz und bei weiterer Diazotirung und Combination würden die bekannten Entwickelungsproducte der Diaminschwarzfarbstoffe erhalten werden müssen. Dies ist aber nicht der Fall. Es hat sich ergeben, dass die Diazogruppe II viel reactionsfähiger als I ist und die Vereinigung mit dem weiteren γ-Säuremolecül ausschliesslich bei II stattfindet. Der neue und eigenthümliche Zwischenkörper



— bei dem also im Gegensatz zu früher beschriebenen analogen Substanzen 2 Mol. γ-Säure hinter einander mit dem gleichen Ast des p-Tetrazokörpers verbunden sind — bildet den Ausgangspunkt für die Synthese der neuen Farbstoffe.

Diese werden entweder durch unmittelbar folgende Combination mit einem m-Diamin gebildet, ein Verfahren, das zu Farbstoffen von folgendem Typus führt:



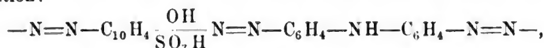
Oder aber man wendet das Verfahren des Patentes Nr. 64398 auf den Zwischenkörper an, d. h. man diazotirt ihn nochmals und verbindet ihn dann erst mit m-Diaminen. Man gelangt dabei zu Farbstoffen von der allgemeinen Zusammensetzung:



Die sämmtlichen Körper sind bedeutend leichter löslich und namentlich ungleich lichtechter als die Combinationen aus diazotirten fertigen Diaminschwarzfarbstoffen. Einerseits sind es sogenannte gemischte oder asymmetrische Combinationen, die man selbstverständlich auf der Faser überhaupt nicht herstellen kann, andererseits entstehen sie durch Diazotirung von Zwischenkörpern und nicht von fertigen Baumwollfarbstoffen, wie die Endproducte des erwähnten Verfahrens.

Im Nachstehenden sind einige besonders werthvolle Anwendungsformen dieses Verfahrens beschrieben:

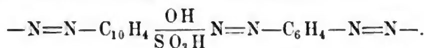
20 kg Diamidodiphenylamin werden in Tetrazodiphenylamin übergeführt. Die Tetrazoverbindung wird in bekannter Weise in alkalischer Lösung mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden. Hierbei bildet sich der Zwischenkörper, der sich als schwarzer unlöslicher Niederschlag ausscheidet; man säuert dann mit Salzsäure an und setzt 7 kg Nitrit hinzu. Es bildet sich eine Tetrazoverbindung von der Constitution:



$$-N{=}N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N{=}N-C_6H_4-NH-C_6H_4-N{=}N-,$$

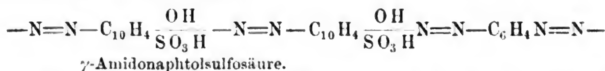
die in Wasser mässig mit violetter Farbe löslich ist. Man combinirt die Tetrazoverbindung in Sodalösung bei 0° C. mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure und giebt unmittelbar danach eine Lösung von 12 kg m-Phenylendiamin hinzu. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

Oder: 15 kg Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Aus dem gebildeten Azokörper wird in bekannter Weise die Acetylgruppe entfernt und der Diamidoazokörper tetrazotirt. Die (bereits früher beschriebene) Tetrazoverbindung hat die Constitution:



$$-N{=}N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N{=}N-C_6H_4-N{=}N-.$$

Man combinirt in alkalischer Lösung mit 24 kg (1 Mol.) γ-Amidonaphtolsulfosäure zum Zwischenkörper, säuert dann mit Salzsäure an und diazotirt mit 7 kg Nitrit. Auf diese Weise erhält man eine Tetrazoverbindung der Constitution:



$$-N{=}N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}-N{=}N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N{=}N-C_6H_4N{=}N-$$

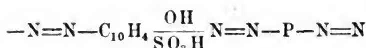
γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Sie vereinigt sich leicht mit m-Diaminen. Wird sie z. B. in die alkalisch gehaltene Lösung von 24 kg m-Phenylendiamin eingetragen, so entsteht sofort ein schwarzer Farbstoff, der sich vollständig ausscheidet. Er färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz.

Ersetzt man in diesen Beispielen das Diamidodiphenylamin oder p-Phenylendiamin durch Benzidin, Tolidin, Aethoxybenzidin, Diamidodiphenoläther, oder das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin, so

erhält man gleichfalls schwarzfärbende Farbstoffe, die, wie auch die oben beschriebenen, den früher erhaltenen analogen Combinationen aus einfacheren Tetrazokörpern im Wesentlichen gleichen. Nur ist durch die Häufung der Azogruppen eine Erhöhung der Intensität herbeigeführt. Alle diese Farbkörper färben ungebeizte Baumwolle direct schwarz. Sie unterscheiden sich wenig unter einander. Die Färbungen sind durchweg sehr wasch- und lichtecht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure nach dem Verfahren der Patente Nr. 57857 und Nr. 64398, darin bestehend, dass die in der Patentschrift Nr. 67104 beschriebenen Tetrazoverbindungen der allgemeinen Constitution



$$-N{=}N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N{=}N-P-N{=}N$$

mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (in alkalischer Lösung) combinirt, dann direct oder nach nochmaliger Diazotirung mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin verbunden werden.

An Stelle von P— soll hierbei p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl oder Diamidodiphenoläther in Anwendung kommen.

Nr. 86198. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 17. Februar 1895.

Tris- oder Polyazofarbstoffe, die einen oder mehrere Amidonaphtolreste enthalten, werden bisher in der Weise dargestellt, dass

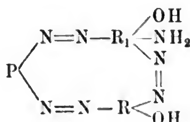
1. die symmetrischen oder gemischten Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen mit Amidonaphtolsulfosäuren diazotirt und mit Aminen, Phenolen bezw. deren Sulfosäuren combinirt werden (Patent Nr. 71487), oder dass

2. die aus einer Diazoverbindung mit Amidonaphtolsulfosäuren gebildeten Farbstoffe in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl verbunden werden und das so erhaltene Zwischenproduct mit einem weiteren Molecül eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfosäuren combinirt wird (Patent Nr. 65651 und Zusatzpatente).

Eine neue Gattung von Trisazofarbstoffen lässt sich in der Weise darstellen, dass man auf die aus 1 Mol. einer Diazonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung erhaltenen Farbstoffe 1 Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken lässt.

Da sich hierbei (bei Verwendung von 1 Mol. Tetrazoverbindung auf 1 Mol. des Amidoazonaphtolproductes) keine Zwischenproducte,

sondern sofort die fertigen Farbstoffe bilden, kommt diesen folgende allgemeine Formel zu:



wobei R und R_1 den Rest entweder ein und derselben oder zweier verschiedener Amidonaphtolsulfosäuren bedeutet. Die Annahme dieser allgemeinen Formel wird auch dadurch gestützt, dass die Farbstoffe nur eine Amidogruppe besitzen. Bei vorsichtiger Reduction wird in diesen Farbstoffen in erster Reihe die Diazogruppe gespalten, welche die beiden Amidonaphtolreste verbindet. Die Producte, die hierbei entstehen, besitzen tinctoriellen Werth und sind verschieden von denjenigen Farbstoffen, die man durch Combination von Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. verschiedener Amidonaphtole bezw. deren Sulfosäuren erhält.

Eine der Amidonaphtolsulfosäuren kann durch ein unsulfirtes Amidonaphtol ersetzt werden.

Beispiel: 23,9 kg Amidonaphtolsulfosäure γ werden in 500 Liter Wasser vertheilt, mit 25 kg concentrirter Salzsäure angesäuert und mit der Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man zu der Lösung von 34,2 kg Amidonaphtoldisulfosäure H (saures Natriumsalz) in 500 Liter Wasser und der berechneten Menge essigsaurem Natron fliessen. Nach beendeter Combination wird mit Soda alkalisch gemacht und die Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin eingetragen. Nach wenigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man wärmt an und salzt den gebildeten Farbstoff aus.

In diesem Beispiele kann einerseits die Amidonaphtolsulfosäure γ durch die Amidonaphtoldisulfosäure H, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, die Amidonaphtolsulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure D (Patent Nr. 80668) und durch die beim Sulfiren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols entstehenden Sulfosäuren (Patent Nr. 62289), andererseits die Amidonaphtoldisulfosäure H durch die Amidonaphtolsulfosäure γ, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, die Amidonaphtolsulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure D (Patent Nr. 80668) und durch die beim Sulfiren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols entstehenden Sulfosäuren (Patent Nr. 62289) ersetzt werden.

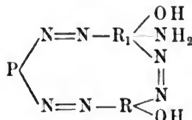
An Stelle des Benzidins können die anderen üblichen p-Diamine verwendet werden, doch haben diese auf die Aenderung der Nuance des Farbstoffes geringen Einfluss. Die nach diesem Verfahren dargestellten Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize, Wolle in saurem

oder Salzbade. Sie erzeugen graublaue bis blauschwarze Nuancen und sind durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. Da sämmtliche Farbstoffe noch eine freie Amidogruppe besitzen, so lassen sie sich entweder in Substanz oder auf der Faser diazotiren.

Die gemäss Patentanspruch 2. und 3. dargestellten Farbstoffe stellen in reinem trockenem Zustande blauschwarze bronceglänzende Pulver dar, die sich sehr leicht in Wasser mit blauer bezw. blauvioletter Farbe lösen. Aus der wässerigen Lösung wird durch Mineralsäuren die Farbsäure gefällt, verdünnte Essigsäure bewirkt keine Fällung. Sämmtliche Farbstoffe lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauschwarzer flockiger Niederschlag.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formel



darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Diazonaphtol bezw. Diazonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. desselben oder eines anderen Amidonaphtols bezw. deren Sulfosäuren erhaltenen Monoazofarbstoffe im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. mit der Tetrazoverbindung eines p-Diamins combinirt.

2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, p-Phenylendiamin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin.

3. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Amidonaphtolsulfosäure γ, Amidonaphtoldisulfosäure H, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure S, Amidonaphtoldisulfosäure S, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure D (Patent Nr. 80668) und der beim Sulfiren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols entstehenden Sulfosäuren (Patent Nr. 62289).

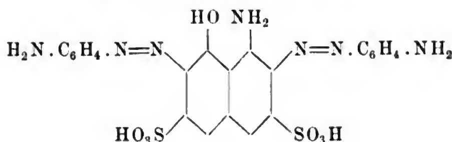
Nr. 86199. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Polyazofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 84390 vom 21. Februar 1895.

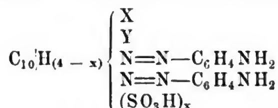
Vom 23. März 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 ist ein Verfahren beschrieben zur Herstellung direct färbender Azofarbstoffe, welches darin besteht, dass man die Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitutionen:



mit Aminen, Phenolen etc. combinirt.

Bei weiterer Ausbildung dieses Verfahrens hat sich nun gezeigt, dass ganz allgemein die mittelst 2 Mol. p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:

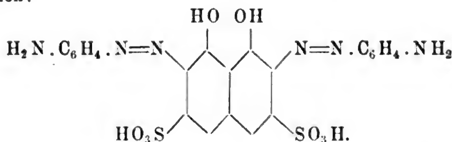


durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe übergeführt werden können, deren äusserst werthvolle Eigenschaften darauf zurückzuführen sind, dass sie den Complex

(Naphtalinderivat + 2 Mol. p-Phenylendiaminrest)

enthalten.

So erhält man Farbstoffe von ähnlichen werthvollen Eigenschaften, wenn man ausgeht von der Tetrazoverbindung der Substanz folgender Constitution:



Dieses Product lässt sich herstellen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und p-Nitrodiazobenzol bezw. Diazoacetyl-p-phenylendiamin und darauf folgende Reduction bezw. Verseifung.

Um aus demselben die neuen Farbstoffe darzustellen, verfährt man beispielsweise wie folgt:

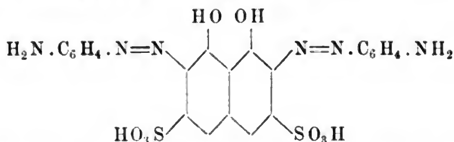
14 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden mittelst 3,5 kg Nitrit in salzsaurer Lösung in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblau gefärbte Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich theilweise als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er stellt ein blauschwarzes Pulver vor, welches sich in Wasser leicht mit dunkel-

violettblauer Farbe löst; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- oder Seifenbade intensiv grünlichschwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiele das Toluylendiamin durch die entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwärzlich grünblau färbt.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 84390, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Productes verwendet und dieselbe mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. Toluylendiamin bezw. β-Naphtol.

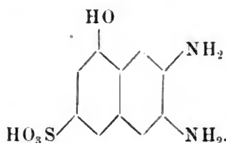
Nr. 86200. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 14. April 1895.

Durch eine Reihe von Patentschriften und Publicationen ist es bekannt geworden, dass sich sowohl aus Sulfosäuren der Amidonaphtole als auch aus Sulfosäuren der Naphtylendiamine durch Combination mit Tetrazoverbindungen substantive Farbstoffe erhalten lassen. Dagegen ist noch nichts bekannt geworden über die Verwendung von Derivaten eines Diamidonaphtols zur Herstellung derartiger Producte. Die Frage, ob sich Diamidonaphtolsulfosäuren zur Herstellung von Farbstoffen überhaupt verwenden lassen, war somit eine offene, und ebenso war die weitere Frage offen, welchen Einfluss dieser dreifach substituirte Naphtalincomplex auf die Natur der Farbstoffe ausüben würde.

Es wurde nun eine Sulfosäure des $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtols auf ihr Verhalten gegen Tetrazoverbindungen untersucht, und zwar diejenige Sulfosäure, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach die nachstehende Constitution zukommt:



Die $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure wird erhalten, wenn man die $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Amidonaphtolmonosulfosäure R der Patentschrift Nr. 53076 entsteht, durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in die $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-$\alpha_4\beta_3$-disulfosäure überführt und die letztgenannte Säure mit Alkalien verschmilzt.

Dabei hat sich gezeigt, dass diese Säure sich mit Tetrazoverbindungen glatt zu vereinigen vermag; je nachdem man in alkalischer oder in saurer Lösung combinirt, entstehen Farbstoffe von verschiedener Nuance. Dieselben sind sämmtlich ausgezeichnet durch eine ausserordentliche Intensität, sowie durch hervorragende Echtheit. Ausserdem hat sich gezeigt, dass, obgleich die angewendete Sulfosäure zwei Amidogruppen enthält und also eventuell eher Farbstoffe vom Charakter derjenigen aus Naphtylendiaminsulfosäuren zu erwarten gewesen wären, thatsächlich die Farbstoffe mehr den Charakter von Naphtolsulfosäurefarbstoffen besitzen und den letzteren sogar näher stehen als den entsprechenden Amidonaphtolsulfosäureabkömmlingen.

Mittelst der vorgenannten Säure lassen sich nun sowohl einfache wie gemischte Farbstoffe herstellen.

Beispiele:

1. 9,2 kg Benzidin werden in bekannter Weise diazotirt, die entstandene Tetrazoverbindung lässt man langsam in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von 26 kg Diamidonaphtolsulfosäure einlaufen. Nach circa zwölfstündigem Rühren kocht man auf und fällt den Farbstoff mit Kochsalzlösung auf. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett, und die Färbungen zeichnen sich durch grosse Wasch- und Lichtechtheit aus.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiele das Benzidin durch äquivalente Mengen Tolidin, so erhält man einen violettblauen, bei Anwendung von äquivalenten Mengen von Dianisidin einen blauen Farbstoff.

2. 9,2 kg Benzidin werden in bekannter Weise diazotirt, die entstandene Tetrazodiphenyllösung lässt man in eine Lösung des Natriumsalzes von 26 kg Diamidonaphtolsulfosäure einlaufen, welcher so viel essigsaures Natrium zugesetzt worden ist, dass alle freie mineralische Säure abgestumpft wird und noch überschüssiges Acetat vorhanden ist. Nach zwölfstündigem Rühren kocht man auf, macht alkalisch und fällt den Farbstoff mit Kochsalzlösung aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle

violett; die Nuance ist etwas rothstichiger als diejenige des in alkalischer Lösung hergestellten Farbstoffes.

Ersetzt man das Benzidin durch äquivalente Mengen Tolidin, so erhält man einen violetten Farbstoff; bei Anwendung von Dianisidin entsteht ein blauvioletter Farbstoff.

3. Das aus 9,2 kg tetrazotirtem Benzidin und 12,1 kg Naphthionsäure in bekannter Weise hergestellte Zwischenproduct lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 14 kg Diamidonaphtolmonosulfosäure einlaufen. Nach längerem Rühren wärmt man auf und salzt den gemischten Farbstoff aus; er färbt ungebeizte Baumwolle kirschroth.

4. Das aus 10,6 kg Tolidin und 17,4 kg α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure entstehende Zwischenproduct lässt man in sodaalkalischer Lösung einwirken auf 14 kg Diamidonaphtolmonosulfosäure, nach längerem Rühren wird aufgekocht und der Farbstoff ausgesalzen. Es färbt ungebeizte Baumwolle blau.

5. Das Zwischenproduct, gewonnen aus 9,2 kg tetrazotirtem Benzidin und 6,9 kg Salicylsäure, giebt man zu einer alkalisch gehaltenen Lösung von 14 kg Diamidonaphtolmonosulfosäure. Der nach längerem Rühren in üblicher Weise isolirte Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle marronfarben.

6. 12,2 kg Dianisidin werden tetrazotirt und mit 12 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in alkalischer Lösung zum Zwischenproducte combinirt und sodann zu einer Auflösung von 14 kg Diamidonaphtolsulfosäure in Soda gegeben. Nach beendeter Combination wird aufgewärmt, ausgesalzen und abfiltrirt. Der erzielte Farbstoff färbt Baumwolle reinblau.

Die gemischten Tetrazofarbstoffe aus der Diamidonaphtolsulfosäure lassen sich auch in der Weise herstellen, dass man an erster Stelle 1 Mol. Diamidonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung vereinigt und zuletzt 1 Mol. eines Amins oder Phenols oder deren Sulfosäuren etc. einwirken lässt. Es kann fernerhin auch hier die Diamidonaphtolsulfosäure in essigsaurer Lösung combinirt werden; die so erhaltenen Farbstoffe zeigen einen etwas röthlicheren bezw. violetteren Thon wie die entsprechenden durch Combination in sodaalkalischer Lösung hergestellten Producte.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 2 Mol. dieser Säure verbindet.

2. Verfahren zur Darstellung gemischter substantiver Azofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die eine Diazogruppe der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. dieser Säure, die andere

Diazogruppe mit 1 Mol. einer Sulfosäure eines Amins, Phenols und Amidophenols bezw. einer Phenolcarbonsäure verbindet.

Nr. 86250. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Diamidodiphenylaminsulfosäuren.

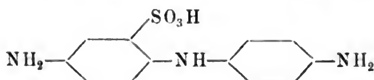
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 16. November 1894.

Sulfosäuren des p-Diamidodiphenylamins sind bislang unbekannt geblieben. Eine derartige Sulfosäure, die in hervorragender Weise zur Darstellung von werthvollen Farbstoffen befähigt ist, wird erhalten, wenn man die aus p-Nitrochlorbenzol durch Sulfiren entstehende o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure (Ann. 265, 87) mit p-Phenylendiamin condensirt und die so gebildete p-Nitro-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure reducirt.

Bei der Condensation der o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure mit p-Phenylendiamin verwendet man am besten ein Salz der Sulfosäure und erhitzt dasselbe in wässeriger Lösung und bei Gegenwart von essigsauren Salzen oder Salzen analoger Säuren mit dem Diamin. Die so entstehende Nitroamidodiphenylaminsulfosäure wird durch Ansäuern ausgefällt. Ihre Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach gelbbrauner Farbe auf und diese Lösungen lassen auf Zusatz von Mineralsäure die Nitroamidosäure wieder in Form schwer löslicher graubrauner Kryställchen fallen.

Die Reduction dieser Nitroamidosulfosäure kann sowohl in alkalischer als auch — und zwar vortheilhafter — in saurer Lösung vorgenommen werden. Sie erfolgt in allen Fällen in glatter Weise. Die gebildete Diamidodiphenylaminmonosulfosäure, der die Constitution

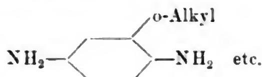


zukommt, ist in Wasser und verdünnter Essigsäure schwer löslich, leicht löslich dagegen in verdünnten Mineralsäuren und auch in Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien. Das salzsaure Salz der neuen Säure scheidet sich aus concentrirten Lösungen krystallinisch aus. Mit Zinnchlorür bildet dasselbe ein in concentrirter Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz.

An Stelle von p-Phenylendiamin können auch andere homologe oder analoge p-Diamine, z. B. Toluylendiamin



die Alkyloxysubstitutionsproducte des p-Phenylendiamins



Verwendung finden.

Es werden so die homologen oder analogen Sulfosäuren der p-Diamidodiphenylamin-o-sulfosäure, nämlich p-Diamidophenyltolylamin-o-sulfosäure und die p-Diamidoalkyloxydiphenylamin-o-sulfosäuren erhalten.

Beispiele.

I. Darstellung der p-Nitro-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure.

6,6 kg Calciumsalz der o-Chlor-(a)m-nitrobenzolsulfosäure werden mit 2,2 kg p-Phenylendiamin in etwa 500 Liter Wasser heiss gelöst, alsdann 2,8 kg krystallisirtes essigsaures Natron unter Umrühren zugegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die sich gelbbraun färbende Flüssigkeit wird alsdann allmälig mit einer concentrirten Auflösung von 5,8 kg Krystallsoda unter stetigem Umrühren versetzt, nach etwa halbstündigem Kochen vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abfiltrirt und die gebildete neue Säure durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt, nach längerem Stehen in der Kälte abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

II. Reduction der Nitrosäure des Beispiels I.

3,1 kg der Nitroamidodiphenylaminsulfosäure werden in eine Auflösung von 11,3 kg Zinnsalz in 35 kg concentrirter Salzsäure, welche vorher auf ca. 40° C. angewärmt worden ist, allmälig unter Umrühren eingetragen, wobei die Säure unter starker Wärmeentwickelung sich auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das oben erwähnte Zinndoppelsalz ab. Nach dem Abfiltriren und Abpressen wird es in Wasser gelöst, die Lösung mit Zink entzinnt, abfiltrirt, stark eingeengt und die freie Säure durch essigsaures Natron gefällt. Sie scheidet sich in weissen Flocken, welche bald krystallinisch werden, aus und kann zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden. Der oxydirenden Wirkung der Luft gegenüber zeigt sie eine ziemlich grosse Beständigkeit.

Die neue Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Die Reduction kann auch mit Eisen oder Zinkstaub in essigsaurer oder verdünnter mineralsaurer Lösung vorgenommen werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Diamidodiphenylamin-o-sulfosäure, deren Homologen oder Derivaten, darin bestehend, dass man o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure mit p-Phenylendiamin, dessen Homologen oder Derivaten zu p-Nitro-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure bezw. deren Derivaten condensirt und diese Nitroamidosäuren der Einwirkung reducirender Agentien unterwirft.

Nr. 86314. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender diazotirbarer Monoazofarbstoffe.

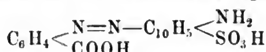
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. Januar 1892.

Wie in der Patentschrift Nr. 68529 gezeigt ist, besitzen gewisse, eine freie Amidogruppe enthaltende, beizenfärbende Azofarbstoffe die werthvolle Eigenschaft, sich nach ihrer Fixirung auf der Faser mittelst metallischer Beizen, ohne dass Zersetzung der gebildeten Lacke eintritt, weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppeln zu lassen, wobei bedeutend dunklere, namentlich gegen Wäsche und Seife sehr echte Färbungen erhalten werden.

Es wurde nun eine Reihe neuer Azofarbstoffe aufgefunden, welche als Wollfarbstoffe, besonders unter Verwendung metallischer Beizen, sehr werthvoll sind, zugleich aber auch, analog den in der genannten Patentschrift beschriebenen Producten, sich vortheilhaft für Druckereizwecke eignen, da dieselben in Form ihrer Metalllacke auf der Baumwollfaser fixirt, gleichfalls direct weiter diazotirt und mit den üblichen Componenten unter Erzielung ähnlicher Effecte gekuppelt werden können.

Diese neuen Farbstoffe, deren einfachster Repräsentant der Formel:



$$C_6H_4<{N=N-C_{10}H_5<{NH_2 \atop SO_3H} \atop COOH}$$

entspricht, unterscheiden sich von den bisher bekannten Analogen, den sogen. Zwischenproducten, bei der Darstellung von Diazofarbstoffen, dadurch, dass sie neben der Amidogruppe eine Sulfogruppe im Naphtalinkern enthalten.

Die Gewinnung dieser Amidomonoazofarbstoffe erfolgt nach dem Verfahren des Patentes Nr. 60494, indem man die Diazoverbindungen von aromatischen Carbonsäuren hier mit Säuren aus der Reihe der Naphtylaminsulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren und Amidonaphtoläthersulfosäuren an Stelle der dort benutzten Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols combinirt.

Werthvolle Resultate sind bis jetzt bei Verwendung der folgenden Amidobenzoësäuren erhalten worden: o-Amidobenzoësäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:5$) und Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren).

Als zweite Componenten haben sich besonders die folgenden Sulfosäuren der Naphtalinreihe, welche die Sulfogruppen in β-Stellung enthalten, geeignet erwiesen: α-Naphtylamin-o-monosulfosäure (Patent Nr. 56563), Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. **26**, 447), Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ (Ber. **21**, 3264),

Amidonaphtolmonosulfosäure γ und α-Amido-β-naphtoläthyläther-β-monosulfosäure, welche aus β_1-Naphtol-β_3-monosulfosäure durch Aethyliren. durch weiteres Nitriren der so entstandenen β-Naphtoläthyläther-β-monosulfosäure und darauffolgendes Reduciren erhalten wird.

Die durch Kuppeln der vorgenannten Componenten gewonnenen Farbstoffe erzeugen auf gewöhnlicher Wolle gelbe oder röthlichgelbe, nur wenig unter einander differirende Färbungen, auf chromgebeizter Wolle röthlichgelbe oder braune Nuancen.

Ferner sind diese Farbstoffe für den Zeugdruck von besonderer technischer Bedeutung, da sie sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser mittelst metallischer Beizen, ohne dass eine Zersetzung der gebildeten Lacke eintritt, direct weiter diazotiren und durch Kuppeln mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren in Disazofarbstoffe überführen lassen, welche tief braune, rothe, blaue bis schwarze Nuancen erzeugen und sehr fest auf der Faser haften, um so mehr, da in Folge der Leichtlöslichkeit der obigen einfachen Azofarbstoffe ein vollständiges Durchdringen der Faser ermöglicht wird.

Beispiele.

I. Farbstoff aus m-Amidobenzoësäure + Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure β.

13,7 kg m-Amidobenzoësäure werden mittelst einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in üblicher Weise diazotirt und in eine schwach essigsaure Lösung von 25 kg der Clève'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure β eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen und schwachem Erwärmen ist die Farbstoffbildung beendigt; hierauf wird die Farbstoffsäure mittelst Mineralsäuren abgeschieden, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die so gewonnene Paste kann direct verwendet werden.

Mit Chrom auf Baumwolle gedruckt, erzeugt dieser Farbstoff ein Gelbbraun; die so erhaltene Nuance geht beim auf einander folgenden Behandeln des bedruckten Stoffes mit einer schwach sauren Natriumnitritlösung und einer alkalischen β-Naphtollösung in ein durch seine Waschechtheit ausgezeichnetes Violettschwarz über.

II. Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure + γ-Amidonaphtolmonosulfosäure.

15,3 kg p-Amidosalicylsäure werden in bekannter Weise mittelst einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit diazotirt und in eine alkalische Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolmonosulfosäure einfliessen gelassen. Der Farbstoff, welcher sich nach kurzer Zeit abscheidet, wird abfiltrirt, ausgewaschen und direct als Paste verwendet. Unter Zusatz von Chrombeizen auf Baumwolle gedruckt, liefert derselbe ein Rothbraun, welches durch auf einander folgende Behandlung des so bedruckten Stoffes mit einer schwach sauren Natriumnitritlösung und einer alkalischen β-Naphtollösung in ein waschechtes Blauschwarz übergeht.

Die nach dem durch die vorstehenden Beispiele erläuterten Verfahren dargestellten neuen Farbstoffe liefern beim Drucken unter Verwendung chromhaltiger Druckpasten bezw. nach dem Weiterdiazotiren der auf der Baumwollfaser fixirten Chromlacke durch Kuppeln mit β-Naphtol die folgenden Nuancen:

Farbstoff aus:	In chromhaltiger Druckpaste auf Baumwolle gedruckt	Als Chromlack auf der Faser weiter diazotirt und mit β-Naphtol gekuppelt
o-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	gelblichbraun	blauroth
o-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	rosaroth	braunroth
o-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	bläulichroth	braunroth
o-Amidobenzoësäure + Amidonaphtolmonosulfosäure γ	graubraun	violettschwarz
o-Amidobenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	hellroth	violettstichigroth
m-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	gelb	rothbraun
m-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	gelbbraun	violettschwarz
m-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	gelbbraun	violettschwarz
m-Amidobenzoësäure + Amidonaphtolmonosulfosäure γ	braun	violett bis dunkelrothbraun
m-Amidobenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	bräunlichroth	blauschwarz
p-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	braungelb	rothstichigdunkelblau
p-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	braun	violett bis violettschwarz
p-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	röthlichbraun	violett bis violettschwarz
p-Amidobenzoësäure + Amidonaphtolmonosulfosäure γ	röthlichbraun	rothstichigdunkelbraun
p-Amidobenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	braunroth	graublau bis grauschwarz
p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	gelb	violett bis violettschwarz
p-Amidosalicylsäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	bräunlichgelb	graublau bis blauschwarz
p-Amidosalicylsäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	bräunlichgelb	graublau bis blauschwarz
p-Amidosalicylsäure + Amidonaphtolmonosulfosäure γ	röthlichbraun	graublau bis blauschwarz
p-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	braun	blaugrün
Amido-p-oxybenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	braun	blauschwarz
Amido-p-oxybenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	braun	blauschwarz
Amido-p-oxybenzoësäure + Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	hell rothbraun	grauschwarz

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung neuer beizenfärbender Monoazofarbstoffe, welche sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser (mittelst metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen, darin bestehend, dass man unter Benutzung des im Patente Nr. 60494 beschriebenen Verfahrens solche α-Naphtylaminsulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren bezw. Amidonaphtoläthersulfosäuren, welche sich nach ihrer Kuppelung weiter diazotiren lassen, mit den aus aromatischen Amidocarbonsäuren entstehenden Diazoverbindungen combinirt.
2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man
   a) die Diazoverbindungen von o-Amidobenzoësäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:5$) bezw. Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren) auf die folgenden Sulfosäuren: α-Naphtylamin-o-monosulfosäure (Patent Nr. 56563), Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. **26**, 447), Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ (Ber. **21**, 3264), γ-Amidonaphtolmonosulfosäure nach dem Verfahren des Patentes Nr. 55024 bezw. α-Amido-β-naphtoläthyläther-β-monosulfosäure, welche aus β_1-Naphtol-β_3-monosulfosäure durch Aethyliren, durch weiteres Nitriren der so entstandenen β-Naphtoläthyläther-β-monosulfosäure und darauffolgendes Reduciren erhalten wird,
   b) die Diazoverbindung von Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren) auf die unter a) näher bezeichneten Säuren: Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure β, Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ bezw. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure

   einwirken lässt.

Nr. 86367. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung beständiger naphtalinsulfosaurer Tetrazosalze.

Dr. Paul Becker in Moskau.

Zusatz zum Patente Nr. 81039 vom 8. März 1894.

Vom 10. September 1895.

In der Patentschrift Nr. 81039 ist eine Methode zur Darstellung von naphtalinsulfosauren Tetrazosalzen beschrieben, die darin besteht, dass man die Tetrazochloride auf die Salze der Naphtalinsulfosäuren einwirken lässt. Bei weiteren Arbeiten in dieser Richtung wurde nun

gefunden, dass es nicht nöthig ist, die Kalk- oder Natronsalze der Naphtalinsulfosäure darzustellen. Man erhält nämlich auch die naphtalinsulfosauren Tetrazosalze, wenn man die Tetrazochloridlösung direct in die verdünnte Naphtalinsulfoschmelze giesst; sie fallen dann in grösster Reinheit krystallinisch aus.

Beispiel: 140 kg Naphtalin werden bei ca. 40° C. in ca. 280 kg Schwefelsäure eingetragen und zwei bis drei Stunden bei einer Temperatur von ca. 50 bis 60° gehalten; dann wird die Schmelze in die ungefähr doppelte Menge Wasser gegossen. Hierzu fügt man die nach gewöhnlicher Methode dargestellte Tetrazodiphenylchloridlösung, welche aus 92 kg Benzidin, 270 kg Salzsäure und 70 kg Nitrit bereitet ist.

Patentanspruch: Die besondere Ausführungsform des durch das Patent Nr. 81039 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass anstatt der Salze der Naphtalinsulfosäuren die verdünnte Schmelze der letzteren angewendet wird.

Nr. 86420. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung eines Baumwolle direct färbenden, secundären Disazofarbstoffes.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 27. October 1893.

Ein technisch werthvoller, Baumwolle direct färbender, secundärer Disazofarbstoff wird erhalten, wenn man das aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure durch Kuppeln mit α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure entstehende Amidoazoproduct weiter diazotirt, mit Phenol combinirt und schliesslich den so entstandenen Farbstoff, welcher entsprechend der an letzter Stelle benutzten Componente eine Hydroxylgruppe enthält, alkylirt.

Beispiel: 34,2 kg des Natronsalzes der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure werden mittelst einer wässerigen Lösung von 7 kg Nitrit und der erforderlichen Menge Salzsäure diazotirt. Die so erhaltene, schwer lösliche Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in eine mit ca. 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 24,3 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure eingetragen. Nach 12 stündigem Rühren wird auf ca. 90° erwärmt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und hierauf das Zwischenproduct durch Aussalzen und Abfiltriren isolirt. Dieses Zwischenproduct wird mit wenig Wasser angeschlämmt und nach Zugabe von überschüssigem Nitrit ($1^1/_2$ Mol.) durch allmäligen Zusatz von Salzsäure diazotirt. Man lässt 12 Stunden unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt dann die fertige Diazoverbindung ab und trägt letztere in eine mittelst Pottasche oder Kali bereitete wässerige Auflösung von 9,4 kg Phenol ein. Unter Rühren und unter

langsamer Zugabe von so viel verdünnter Kalilauge, dass die bei der Kuppelung wieder frei gewordene Hydroxylgruppe gebunden wird, lässt man 12 Stunden stehen, erwärmt schliesslich einige Zeit bei 60 bis 70° und isolirt das zur Alkylirung fertige Product durch Aussalzen und Abfiltriren. Behufs Alkylirung wird die Paste mit der berechneten Menge Bromäthyl und Kali im Autoclaven ca. acht Stunden bei 90 bis 100° erwärmt.

Der aus dem Reactionsgemische isolirte Farbstoff liefert auf Baumwolle rothbraune Nuancen, welche säure- und alkaliecht sind und hinsichtlich ihrer Lichtechtheit und Chlorechtheit alle bis jetzt bekannten ähnlich färbenden Baumwollfarbstoffe übertreffen.

Die Alkylirung (Aethylirung, Methylirung u. s. w.) lässt sich nach allen bislang bekannten Methoden bewerkstelligen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines säure-, alkali- und lichtechten secundären Disazofarbstoffes für Baumwolle, darin bestehend, dass man denjenigen Farbstoff einer Behandlung mit alkylirenden Mitteln unterwirft, welcher aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure durch Kuppeln mit α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, durch Weiterdiazotiren des so gebildeten Amidoazoproductes und Kuppeln mit Phenol gewonnen wird.

Nr. 86450. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus Diamidophenylazimidobenzol.

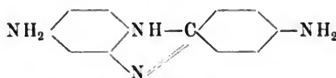
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 14. April 1895.

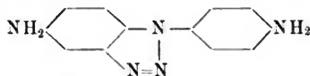
In den beiden Patentschriften Nr. 68237 und Nr. 70983 ist zuerst die Verwendung von zweifach amidirten Anhydrobasen der Benzolreihe, nämlich den Phenylbenzimidazolen, zur Darstellung von direct ziehenden Baumwollazofarbstoffen gezeigt worden. Die Farbstoffe dieser beiden Patente zeigen im Vergleich zu den bisher bekannten und benutzten Baumwollazofarbstoffen aus Diphenylabkömmlingen sehr werthvolle Eigenschaften, besonders in Bezug auf leichte Löslichkeit, Affinität zur Baumwollfaser und Echtheit gegen Licht und Seife.

Wesentlich gesteigert und vermehrt finden sich diese so werthvollen Eigenschaften bei den Farbstoffen vorliegenden Patentes. Auch bei diesen Farbstoffen stellt eine Diamidobase den Träger der vorzüglichen Eigenschaften dar, während die damit verbundenen Componenten erst in zweiter Linie bestimmend wirken. Eigenthümlich ist allen diesen Basen ein die beiden amidirten Benzolkerne verknüpfendes Ringsystem. Bei den Basen der oben genannten Patente ist es der Benzimidazolring, der die beiden amidirten Benzolkerne verbindet, hier der

Azimidobenzolring. Aus den nachstehenden Formelbildern erhellt die Aehnlichkeit der beiden Ringsysteme:



p-Diamidophenylbenzimidazol



p-Diamidophenylazimidobenzol.

Zur Darstellung des Diamidophenylazimidobenzols geht man vom unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin aus (Clemm, Ber. 3, 128 und Willgerodt, Ber. 9, 977). Die der Amidogruppe benachbarte Nitrogruppe dieses Körpers lässt sich bei geeigneter alkalischer Reduction leicht reduciren, wobei ein Nitroamidodiphenylamin vom Schmelzpunkt 116° entsteht. Lässt man auf die Salze dieser Base salpetrige Säure einwirken, so erhält man glatt ein Nitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkt 167°, indem das primär entstandene Diazohydrat sofort Wasser abspaltet unter Schliessung des äusserst beständigen Azimidobenzolringes. Dieses Nitrophenylazimidobenzol lässt sich in Schwefelsäure gelöst leicht weiter nitriren und dann an beiden Nitrogruppen reduciren, wobei man das bei 153° im wasserfreien Zustande schmelzende Diamidophenylazimidobenzol erhält.

Die Farbstoffe aus Diamidophenylazimidobenzol haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit denen aus der Imidazolbase; sie theilen mit jenen die leichte Löslichkeit in Wasser, die Echtheit gegen die Wirkung des Lichtes und der Seife, die geringe Säureempfindlichkeit. Sie übertreffen sie indessen noch in der Reinheit und Ausgiebigkeit der Färbungen, sowie auch in der Affinität zur Faser, insofern als die Farbbäder nahezu gänzlich erschöpft werden. Ueberdies haben sie die ganz besonders schätzenswerthe Eigenschaft, gemischte Gewebe, wie Halbwolle und Halbseide, sehr gleichmässig anzufärben.

Das Diamidophenylazimidobenzol lässt sich leicht in eine sehr lösliche Tetrazoverbindung verwandeln und dann mit den üblichen Azofarbstoffcomponenten zu einfachen oder gemischten Farbstoffen vereinigen. Es ist ebenso wie das Benzidin befähigt, in saurer Lösung mit den üblichen Componenten Zwischenproducte zu bilden, die dann weiter gekuppelt werden können. Als Componenten kommen in Betracht die Phenole, Naphtole und deren Sulfo- und Carbonsäuren, dann die Amine und Amidonaphtole und deren Sulfo- und Sulfocarbonsäuren. Die mit Amidonaphtolsulfosäuren hergestellten Farbstoffe lassen sich auf der Faser nach dem Diazotiren mit Aminen und Phenolen zu fast absolut walkechten tiefen Nuancen entwickeln.

Beispiele.

I. Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 2 Mol. der gleichen Componente.

a) Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 2 Mol. Naphthionsäure.

22,5 Thle. Diamidophenylazimidobenzol werden unter Zusatz von 72 Thln. 30proc. Salzsäure in so viel Wasser gelöst, dass eine circa 10proc. Lösung entsteht und dann bei 0 bis 5° mit einer concentrirten Lösung von 14 Thln. Nitrit in 50 Thle. Wasser diazotirt. Die Tetrazoverbindung lässt man bei etwa 10° in eine Lösung von 49 Thln. Naphthionat in ca. 1000 Thln. Wasser einlaufen, die mit Soda bis zum Schlusse alkalisch gehalten wird. Die Combination beginnt sofort und ist in ca. 12 Stunden beendet; man erwärmt auf 60 bis 70° und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe färbt Baumwolle im Seifenbade direct feurig rothorange.

An Stelle der Naphthionsäure obigen Beispiels kann eine andere Naphtylaminsulfosäure, z. B. β-Naphtylamin-β-sulfosäure von Brönner oder β-Naphtylaminsulfosäure F treten; man erhält dann mehr gelbstichige Nuancen.

b) Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 2 Mol. Salicylsäure.

Die, wie oben beschrieben, aus 22,5 Thln. Diamidophenylazimidobenzol hergestellte Tetrazoverbindung lässt man unter Rühren und Kühlung in eine Lösung von 28 Thln. Salicylsäure und 30 Thln. calcinirter Soda in ca. 1000 Thle. Wasser einlaufen. Der Farbstoff fällt schon während der Operation aus und lässt sich leicht isoliren. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Setzt man an Stelle der Salicylsäure obigen Beispiels die äquivalente Menge von o-Kresotinsäure, so erhält man ebenfalls einen gelben Farbstoff. Ein bordeauxbrauner Farbstoff entsteht bei der Verwendung der äquivalenten Menge von Nigrotinsäure des Patentes Nr. 67000.

Ein blaurother Farbstoff entsteht bei der Verwendung von 2 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Nevile und Winther. Die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure erzeugt einen orange Farbstoff u. s. w.

c) Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ.

Die, wie in Beispiel a) beschrieben, aus 22,5 Thln. Diamidobase hergestellte Tetrazolösung lässt man in eine mit Soda in grossem Ueberschuss stark alkalisch gehaltene Lösung von 53 Thln. Amidonaphtolsulfosäure γ (Natronsalz) in ca. 1000 Thln. Wasser unter sehr

gutem Umrühren bei etwa 10⁰ langsam einlaufen. Die Combination beginnt sofort und wird nach mehrstündigem Rühren durch Anwärmen auf 60 bis 70⁰ zu Ende geführt und der Farbstoff, wie üblich, gewonnen. Er färbt ungebeizte Baumwolle schön rothbraun. Letztere Farbe geht beim Diazotiren und nachfolgenden Entwickeln mit m-Phenylendiamin in ein intensives Schwarzbraun über.

Nimmt man an Stelle der Amidonaphtolsulfosäure γ obigen Beispiels die äquivalente Menge Amidonaphtoldisulfosäure H, so erhält man einen braunvioletten Farbstoff, der beim Entwickeln mit m-Phenylendiamin in tiefes Schwarzgrün übergeht.

II. Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 2 Mol. verschiedener Componenten.

d) Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Nevile und Winther.

Die, wie in Beispiel a) beschrieben, aus 22,5 Thln. Diamidobase hergestellte Tetrazolösung lässt man in eine ca. 10proc. Lösung von 24,5 Thln. naphthionsaurem Natron, die mit ca. 28 Thln. Natriumacetat versetzt ist, bei ca. 5⁰ einlaufen und dann ca. sechs Stunden bei dieser Temperatur rühren. Es bildet sich hierbei ein roth gefärbtes, schwer lösliches Zwischenproduct. Alsdann fügt man bei derselben Temperatur eine Lösung von 24,6 Thln. α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron (Nevile und Winther) und 16 Thln. calcinirter Soda in ca. 500 Thle. Wasser zu und lässt weitere sechs Stunden rühren. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und wird durch Anwärmen auf 60 bis 70⁰ zu Ende geführt. Der Farbstoff wird durch Aussalzen, wie üblich, gewonnen. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauroth.

Ersetzt man die Naphtolsulfosäure obigen Beispiels durch die äquivalente Menge Resorcin oder m-Toluylendiaminsulfosäure oder β-Naphtylamindisulfosäure R oder Salicylsäure, so erhält man mehr orange Töne.

e) Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ und 1 Mol. Salicylsäure.

Die aus 22,5 Thln. Diamidophenylazimidobenzol, wie oben beschrieben, hergestellte Tetrazoverbindung lässt man in eine ca. 10proc. Lösung von 26,1 Thln. Amidonaphtolsulfosäure γ, die mit ca. 28 Thln. Natriumacetat versetzt ist, bei ca. 5⁰ einlaufen und dann ca. drei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Alsdann fügt man bei derselben Temperatur eine Lösung von 15 Thln. Salicylsäure und 16 Thln. calcinirter Soda in ca. 200 Thle. Wasser zu und lässt weitere 12 Stunden rühren. Der Farbstoff scheidet sich schon während der Operation aus und wird durch Aussalzen völlig abgeschieden. Derselbe färbt Baumwolle in der Nuance des Diamantechtroth.

Charakteristik der Farbstoffe.

Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und	Aussehen des Farbstoffs	Lösung in Wasser	Dieselbe mit Salzsäure angesäuert	Lösung in conc. Schwefelsäure	Färbung auf ungebeizte Baumwolle
2 Mol. Resorcin	Braunroth	Orangeroth	Rothe Fällung	Gelbroth	Gelb
2 Mol. m-Toluylendiaminsulfosäure	Braunroth	Gelbroth	Dunkelrothe Fällung	Rothbraun	Gelbes Orange
2 Mol. Naphthionsäure	Gelbroth	Roth	Dunkelblaue Fällung	Blauroth	Gelbroth
2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure F	Braunroth mit Metallglanz	Roth	Braune Fällung	Dunkelpurpurroth	Orange
2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	Roth	Gelborange	Dunkelbraune Fäll.	Kirschroth	Gelbstichig. Orange
2 Mol. α-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther)	Graubraun	Dunkelroth	Unverändert	Blauroth	Blauroth
2 Mol. β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	Rothbraun mit Metallglanz	Roth	Trübrothe Fällung	Gelbroth	Orange
2 Mol. Salicylsäure	Hellbraun	Röthlichgelb	Braune Fällung	Braungelb	Gelb
2 Mol. o-Kresotinsäure	Rothbraun	Reingelb	Gelbbraune Fällung	Gelbroth	Gelb
2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure	Schwarzbraun	Dunkelroth	Dunkelrothe Fällung	Braunroth	Bordeauxbraun
2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ	Schwarzbraun	Braunroth	Dunkelrothe Fällung	Purpurroth	Rothbraun
2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H	Schwarzbraun	Violett	Rothviolett	Blauroth	Violettbraun
1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. Resorcin	Dunkelroth	Orangeroth	Violettbrauner Niederschlag	Gelbroth	Röthlich. Orange
1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. m-Toluylendiaminsulfosäure	Roth	Gelbroth	Violette Fällung	Purpurroth	Röthlich. Orange
1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther)	Braunroth	Roth	Dunkelbraune Fällung	Blauroth	Blauroth
1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R	Roth	Gelbroth	Braunrothe Fällung	Rothviolett	Orange
1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. Salicylsäure	Braunroth	Gelbroth	Violette Fällung	Kirschroth	Reines Orange
1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ 1 Mol. Salicylsäure	Graubraun	Weinroth	Rothbraun	Braun	Roth
1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	Graugrün mit Metallglanz	Braunroth	Schmutzigroth	Kirschroth	Braun
1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H 1 Mol. m-Phenylendiamin	Graugrün	Braun	Braun	Purpurroth	Braun
1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H 1 Mol. Salicylsäure	Graubraun	Violettroth	Dunkelviolett	Rothviolett	Violett
1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H 1 Mol. Phenol	Graubraun	Weinroth	Dunkelviolett	Rothviolett	Viotett

Ersetzt man die Salicylsäure obigen Beispiels durch die äquivalente Menge β-Naphtylaminsulfosäure Brönner, so erhält man einen gelbrothen Farbstoff.

f) Farbstoff aus 1 Mol. Diamidophenylazimidobenzol und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

Die, wie oben beschrieben, aus 22,5 Thln. Diamidobase hergestellte Tetrazolösung lässt man in eine ca. 10proc. Lösung von 34,1 Thln. amidonaphtoldisulfosaurem Natron H, die mit ca. 28 Thln. Natriumacetat versetzt ist, bei ca. 5° einlaufen und ca. sechs Stunden bei dieser Temperatur rühren. Die Bildung des Zwischenproductes ist dann beendet. Alsdann lässt man bei derselben Temperatur eine Lösung von 11 Thln. m-Phenylendiamin und 16 Thln. calcinirter Soda in ca. 250 Thln. Wasser zufliessen und weitere sechs Stunden rühren. Der Farbstoff bildet sich sofort und wird nach dem Anwärmen auf 60 bis 70°, wie üblich, durch Aussalzen gewonnen. Er färbt ungebeizte Baumwolle rothbraun.

Ersetzt man das m-Phenylendiamin obigen Beispiels durch die äquivalente Menge Phenol oder Salicylsäure, so erhält man mehr rothviolette Farbstoffe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen unter Verwendung von Diamidophenylazimidobenzol, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung desselben
   a) mit zwei gleichen Molecülen derselben Componente (Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren, Amidonaphtolsulfosäuren u. s. w.),
   b) mit zwei unter einander verschiedenen Molecülen obiger Componenten verbindet.
2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Diamidophenylazimidobenzols combinirt:
   a) mit 2 Mol. Resorcin, m-Toluylendiaminsulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, β-Naphtylaminsulfosäure Brönner, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Nevile und Winther, β-Naphtolsulfosäure Schäffer, Salicylsäure, o-Kresotinsäure, Dioxynaphtoësulfosäure (Patent Nr. 67000), Amidonaphtolsulfosäure γ, Amidonaphtoldisulfosäure H,
   b) mit 1 Mol. Naphthionsäure und bezw. 1 Mol. Resorcin, Toluylendiaminsulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Nevile und Winther, β-Naphtylamindisulfosäure R, Salicylsäure

c) mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ und bezw. 1 Mol. Salicylsäure, β-Naphtylaminsulfosäure Brönner,

d) mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und bezw. 1 Mol. m-Phenylendiamin, Salicylsäure, Phenol.

Nr. 86716. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus monoalkylirter $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. Februar 1893.

Die in der Amidogruppe monoalkylirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H liefert mit den Tetrazoderivaten der Paradiamine (Benzidin, Toluidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther u. s. w.), in alkalischer Lösung verbunden, ausserordentlich grünstichige, blaue Farbstoffe, die ungebeizte Baumwolle direct färben.

Die Farbstoffe sind wesentlich verschieden von den Producten, welche man erhält, wenn man die in saurer Lösung hergestellten, eine freie Hydroxylgruppe enthaltenden Disazoderivate der Amidonaphtoldisulfosäure H mit Alkylhalogenen und Alkali behandelt. Diese in der französischen Patentschrift Nr. 210033 erwähnten Producte enthalten die Alkylgruppe an Sauerstoff gebunden und färben röther als die entsprechenden Derivate der H-Säure.

Die Herstellung der Disazofarbstoffe erfolgt entweder in der Weise, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 2 Mol. der Alkylamidonaphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung zusammengebracht wird, oder dass 1 Mol. der Säure mit 1 Mol. Tetrazoverbindung zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser mit Aminen oder Phenolen verbunden wird. Da der technische Werth der Derivate der Alkylamidonaphtoldisulfosäure hauptsächlich in ihrer grünblauen Nuance besteht, so kommen als zweite Componenten vor Allem solche in Betracht, bei deren Anwendung blaue oder blauschwarze Farbstoffe entstehen, wie z. B. Amidonaphtoldisulfosäure H, γ-Amidonaphtolsulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, Dioxynaphtalinsulfosäure S.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden in bekannter Weise diazotirt und die Tetrazoverbindung bei 0° in eine Lösung von 80 kg α_1-Aethylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 53 kg Soda in ca. 1000 Liter Wasser eingetragen. Aus der dunkelblau gefärbten Lösung wird der Farbstoff durch Aussalzen gewonnen.

Er bildet getrocknet eine bronceglänzende Masse. Ungebeizte Baumwolfe färbt er im sodahaltigen Bade rein blau.

Oder: Die Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin wird bei 0° C. in eine Lösung von 42 kg Soda in 400 Liter Wasser rasch eingetragen. Man lässt dann sofort unter gutem Rühren eine neutrale Lösung von

37 kg α_1-Aethylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einlaufen. Der gebildete Zwischenkörper scheidet sich unmittelbar in Form eines blauschwarzen Niederschlages aus. Es wird nunmehr eine neutrale Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzugegeben. Der Zwischenkörper geht zuerst in Lösung, dann scheidet sich der gebildete Farbstoff als dunkelgefärbter Niederschlag aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

Statt des Benzidins kann mit gleichem Erfolge Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther verwendet werden. Ferner ist die Natur der Alkylgruppe ohne Einfluss auf die Eigenschaften und Nuancen der Farbstoffe, so dass statt der Aethylverbindung ebenso gut die Methyl- oder Benzylverbindung angewendet werden kann.

Beispiel: 22,8 kg Diamidoäthoxydiphenyl werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und letztere in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 70 kg α_1-Methylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure eingetragen. Es bildet sich zunächst der Zwischenkörper, der nach etwa 24 Stunden in den fertigen Farbstoff übergeht.

Dieser ist in Wasser leicht löslich und wird durch Aussalzen gewonnen. Er färbt ungebeizte Baumwolle grünblau.

Oder: 24,4 kg Diamidodiphenoläther werden in die Tetrazoverbindung übergeführt, diese wird bei niederer Temperatur mit Sodalösung neutralisirt. Hierauf lässt man eine Lösung von 41 kg α_1-Benzylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einfliessen, wobei sich der gebildete Zwischenkörper ausscheidet. Man giebt dann eine Lösung von 25 kg $\alpha_1\alpha_2$-naphtolsulfosaurem Natron hinzu und lässt ca. 12 Stunden unter häufigem Umrühren stehen.

Der fertig gebildete Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle tiefblau.

Die Färbeeigenschaften der wichtigsten Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Combination von 1 Mol. α_1-Alkylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung von	und 1 Mol.				
	α_1-Alkylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure
Benzidin	blau	schwarzblau	blau	rothblau	blau
Tolidin	grünblau	schwarzblau	grünblau	tiefblau	blau
Diamidoäthoxydiphenyl	grünblau	dunkelblau	grünblau	blau	grünblau
Diamidodiphenoläther	sehr grünlichblau	dunkelblau	grünblau	blau	grünblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-Alkylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, welche Baumwolle direct

färben, darin bestehend, dass Tetrazokörper entweder mit 2 Mol. jener Säure in alkalischer Lösung zu symmetrischen Farbstoffen verbunden werden, oder dass durch Vereinigung der Tetrazokörper mit 1 Mol. jener Säure in alkalischer Lösung ein Zwischenkörper gebildet und letzterer mit Aminen oder Phenolen combinirt wird.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass in alkalischer Lösung die Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl (gemäss Patent Nr. 46134), Diamidodiphenoläther
   a) mit 2 Mol. α_1-Alkylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, oder
   b) mit 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure gemäss Patent Nr. 57857, Amidonaphtoldisulfosäure H ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$), $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure verbunden werden.

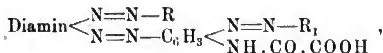
Nr. 86791. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure.

Farbwerke Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

Vom 1 September 1894.

Die Farbstoffe, welche aus einem Diamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin), 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure und 1 Mol. m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure erhältlich sind, können durch Diazotiren der in den Oxaminsäuren vorhandenen freien Amidogruppe und Binden mit einem Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in neue, werthvolle Farbstoffe übergeführt werden.

Die entstehenden Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel:



$$\text{Diamin}<\begin{matrix}N{=}N{-}R \\ N{=}N{-}C_6H_3<\begin{matrix}N{=}N{-}R_1 \\ NH.CO.COOH\end{matrix}\end{matrix},$$

in welcher R eine Amido- oder Phenolsulfosäure, R_1 ein Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezeichnet.

Beispiele:

Beispiel I.

Kuppelung mit einem Amin.

72,8 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure entsteht, wird in ca. 2000 Liter Wasser gelöst und unter Kühlung in bekannter Weise mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Die nach etwa halbstündigem Rühren fertig gebildete Diazoverbindung fügt man zu einer Lösung von 12,2 kg m-Toluylendiamin und ca. 30 kg calcinirter Soda, die gleichfalls gekühlt wird. Man rührt nun noch eine Zeit lang,

lässt bis zum anderen Tage unter zeitweiligem Rühren stehen, erwärmt auf ca. 40 bis 50° C., lässt noch einige Stunden stehen und fällt schliesslich den Farbstoff mit verdünnter Säure oder mit Kochsalz aus; im ersteren Falle erhält man die leicht in ein Alkalisalz überführbare freie Farbsäure, in letzterem das leicht lösliche Natronsalz. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Beispiel II.

Kuppelung mit einer Amidosulfosäure.

66,7 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure entsteht, wird in circa 1500 Liter Wasser gelöst, gekühlt und mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Man rührt eine halbe Stunde und fügt die entstandene Diazoverbindung zu einer Lösung von 17,3 kg Sulfanilsäure und ca. 25 kg Soda in ca. 300 Liter Wasser. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct braun.

Beispiel III.

Kuppelung mit einem Phenol.

69,6 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. o-Tolidin, 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure und 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure entsteht, werden in ca. 2000 Liter Wasser gelöst und mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure diazotirt. Nach halbstündigem Rühren bei fortgesetzter Kühlung fügt man die Diazoverbindung zu einer Lösung von 13,4 kg α-Naphtol in 200 Liter Wasser und 20 kg Natronlauge (ca. 36° B.). Man rührt noch eine Zeit lang und behandelt den Farbstoff weiter wie in Beispiel I. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett.

Beispiel IV.

Kuppelung mit einer Phenolsulfosäure.

66,7 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure entsteht, werden, wie in Beispiel II, diazotirt. Die Diazoverbindung fügt man zu einer Lösung von 24,6 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron und ca. 30 kg Soda in etwa 200 Liter Wasser. Weitere Behandlung wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauroth.

Beispiel V.

Kuppelung mit einer Oxycarbonsäure.

66,7 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure entsteht, werden, wie in Beispiel II, diazotirt. Die Diazoverbindung fügt man nach halbstündigem Rühren zu einer Lösung von 18,8 kg β-Oxynaphtoësäure und

ca. 25 kg Soda in etwa 300 Liter Wasser. Man rührt eine halbe Stunde und behandelt weiter wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle roth.

Alle nach den angegebenen Beispielen entstehenden Farbstoffe sind leicht löslich und ziehen leicht und gleichmässig auf die Faser.

Bisher sind nach obigem Verfahren folgende Farbstoffe dargestellt worden:

Diamin	1. Componente	2. Componente	3. Componente	Färbt:
Benzidin	Naphthionsäure	m-Toluylenoxaminsäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blauroth
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	roth
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiamin	roth
desgl.	desgl.	desgl.	m-Phenylendiamin	roth
desgl.	desgl.	desgl.	α-Naphtol	blauroth
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtol	blauroth
desgl.	desgl.	desgl.	Phenol	blauroth
desgl.	desgl.	desgl.	Resorcin	roth
desgl.	desgl.	desgl.	α-Oxynaphtoësäure	rothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	β-Oxynaphtoësäure	roth
desgl.	desgl.	desgl.	Salicylsäure	braunroth
desgl.	desgl	desgl.	o-Kresotinsäure	braunroth
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiaminsulfosäure	braunroth
desgl.	desgl.	desgl.	Sulfanilsäure	braun
desgl.	desgl.	desgl.	Metanilsäure	braunroth
desgl.	desgl.	desgl.	Naphthionsäure	roth
desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett
desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	desgl.	β-Naphtol	violett
o-Tolidin	desgl.	desgl.	desgl.	violett
Dianisidin	desgl.	desgl.	desgl.	blau
o-Tolidin	Naphthionsäure	desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	rothbraun
Dianisidin	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	desgl.	desgl.	blau
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	blau
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiamin	blauschwarz
desgl.	desgl.	desgl.	α-Naphtol	blau
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtol	blau
o-Tolidin	desgl.	desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure R	violett
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	violett
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiamin	violett
desgl.	desgl.	desgl.	α-Naphtol	violett
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtol	violett

Die Verwendung der m-Phenylenoxaminsäure an Stelle der m-Toluylenoxaminsäure veranlasst eine Nuancenveränderung, und zwar werden die Scharlachs gelber, die rothen Farben blaustichiger und die

blauen grünstichiger. Die Phenylenoxaminfarben sind auch etwas schwieriger löslich als die entsprechenden Toluylenoxaminfarben. Im Uebrigen gelingt die Darstellung ganz ebenso glatt wie bei den Toluylenoxaminfarben.

Die folgenden Beispiele sind analog denen mit m-Toluylenoxaminsäure gewählt.

Beispiel I.

Kuppelung mit einem Amin.

71,4 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure entsteht, werden in ca. 2000 Liter Wasser gelöst und unter Kühlung in bekannter Weise mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Man rührt ca. eine Stunde und fügt die fertig gebildete Diazoverbindung zu einer Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin und ca. 30 kg calcinirter Soda, die gleichfalls gekühlt ist. Nach längerem Rühren lässt man bis zum anderen Tage stehen, erwärmt auf ca. 40 bis 50° C., lässt noch einige Stunden stehen, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

Beispiel II.

Kuppelung mit einer Amidosulfosäure.

65,3 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. m-Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. Naphthionsäure entsteht, werden in ca. 1500 Liter Wasser gelöst, gekühlt und mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Nach ca. einstündigem Rühren fügt man die entstandene zu einer gekühlten Lösung von 17,3 kg Sulfanilsäure und ca. 30 kg calcinirter Soda in ca. 300 Liter Wasser und verfährt weiter genau wie im ersten Beispiele. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct braun.

Beispiel III.

Kuppelung mit einem Phenol.

68,2 kg des aus 1 Mol. o-Tolidin, 1 Mol. m-Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure erhältlichen Farbstoffes werden in ca. 2000 Liter Wasser gelöst und mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Nach ca. einstündigem Rühren fügt man die Diazoverbindung zu einer Lösung von 14,3 kg α-Naphtol in 200 Liter Wasser und 20 kg Natronlauge (ca. 36° B.). Man rührt noch eine Zeit lang und verfährt weiter nach Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct violett.

Beispiel IV.

Kuppelung mit einer Phenolsulfosäure.

65,3 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. m-Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. Naphthionsäure entsteht, werden wie in Beispiel II. diazotirt. Die Diazoverbindung fügt man zu einer

Lösung von 24,6 kg $\alpha_1 \alpha_2$-naphtolsulfosaurem Natron und ca. 30 kg Soda in etwa 200 Liter Wasser. Man verfährt weiter wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct blauroth.

Beispiel V.
Kuppelung mit einer Oxycarbonsäure.

65,3 kg des aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. m-Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. Naphthionsäure erhältlichen Farbstoffes werden wie in Beispiel II diazotirt. Die fertig gebildete Diazoverbindung fügt man zu einer Lösung von 18,8 kg β-Oxynaphtoësäure und ca. 30 kg Soda in etwa 400 Liter Wasser. Weitere Behandlung wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct roth.

Charakteristik der mit m-Phenylenoxaminsäure dargestellten Farbstoffe.

Diamin	1. Componente	2. Componente	3. Componente	Färbt:
Benzidin	m-Phenylenoxaminsäure	Naphthionsäure	Sulfanilsäure	braun
desgl.	desgl.	desgl.	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blauroth
desgl.	desgl.	desgl.	β-Oxynaphtoësäure	roth
o-Tolidin	desgl.	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	α-Naphtol	violett
Dianisidin	desgl.	desgl.	m-Phenylendiamin	schwarzblau
desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	desgl.	dunkelblau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst der m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. eines Diamins (Benzidin, Tolidin, Dianisidin), 1 Mol. einer Sulfosäure eines Amins oder Phenols und 1 Mol. der m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure darstellbaren gemischten Diazofarbstoffe weiter diazotirt und mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt.
2. Die specielle Ausführungsform der nach Anspruch 1. entstehenden Farbstoffe unter Verwendung nachstehender Amine, Phenole, Amido- und Phenolsulfo- oder Carbonsäuren als Componenten:

Phenol,	Salicylsäure,
Resorcin,	o-Kresotinsäure,
α-Naphtol,	Anilin, Toluidin, Xylidin und deren Sulfosäuren,
β-Naphtol,	m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und deren Sulfosäuren,
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure,	Naphthionsäure.
β-Naphtoldisulfosäure R,	
α-Oxynaphtoësäure,	
β-Oxynaphtoësäure,	

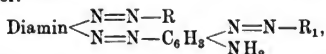
Nr. 86792. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure.

Farbwerke Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

Vom 1. September 1894.

Wenn man die Polyazofarbstoffe des Patentes Nr. 86791, welche entstehen, wenn ein Diamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin) mit 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure und 1 Mol. m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure gebunden, die freie Amidogruppe der Oxaminsäure wiederum diazotirt und mit einem Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gekuppelt wird, während einiger Stunden am Rückflusskühler mit verdünnter Säure behandelt, so wird der Oxalsäurerest abgespalten und es entstehen neue Farbstoffe, welche sich gut auf ungebeizter Baumwolle fixiren lassen und hervorragende Säure- und Alkaliechtheit, sowie gute Wasch- und Lichtechtheit aufweisen. Alle diese Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotiren und kuppeln und wird hierdurch die Wasch- und Lichtechtheit noch bedeutend erhöht.

Die auf diese Weise herstellbaren Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel:

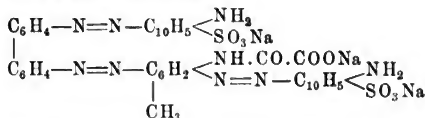


in welcher R eine Amido- oder Phenolsulfosäure, R_1 ein Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezeichnet.

Folgende Beispiele werden das Verfahren erläutern:

Beispiel I.

R ist eine Amidosulfosäure, R_1 ist gleichfalls eine Amidosulfosäure, und zwar hier = R. Der Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. Naphthionsäure, welcher der Formel:

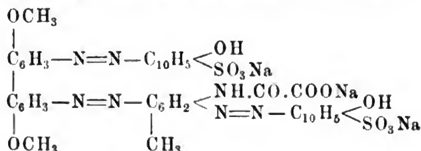


entspricht, wird mit verdünnter Salzsäure (ca. 6° B) einige Stunden (etwa drei) am Rückflusskühler gekocht. Es entsteht ein sich gut absetzendes, schweres, feines Pulver, welches die freie Farbsäure darstellt. Dasselbe wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet und kann in diesem Zustande sofort zum Färben benutzt werden, indem man es

unter Zusatz von etwas Alkali, in welchem es sehr leicht löslich ist, in Lösung bringt. Eine eventuelle Umwandlung der Farbsäure in das Natronsalz bietet keine Schwierigkeiten. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauroth.

Beispiel II.

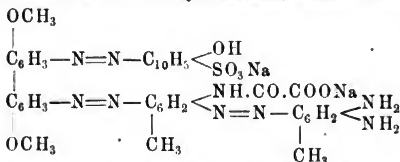
R ist eine Phenolsulfosäure, R_1 ist gleichfalls eine Phenolsulfosäure, und zwar hier = R. Der Farbstoff aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, welcher der Formel:



entspricht, wird in ganz derselben Weise, wie in Beispiel I. angegeben, behandelt. Das entstandene Spaltungsproduct färbt ungebeizte Baumwolle direct blau.

Beispiel III.

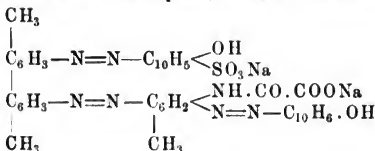
R ist eine Phenolsulfosäure, R_1 ein Amin. Der Farbstoff aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. m-Toluylendiamin, welcher der Formel:



entspricht, wird der im Beispiel I. angegebenen Behandlung mit verdünnter Salzsäure unterworfen und weiter verfahren wie dort. Das erhaltene Spaltungsproduct färbt ungebeizte Baumwolle direct blauschwarz.

Beispiel IV.

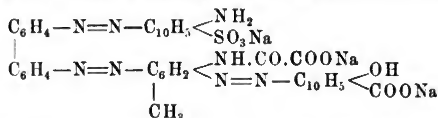
R ist eine Phenolsulfosäure, R_1 ein Phenol. Der Farbstoff aus 1 Mol. o-Tolidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. α-Naphtol, welchem die Formel:



zukommt, wird, wie in Beispiel I., mit verdünnter Salzsäure behandelt und fortgefahren wie dort. Die erhaltene Farbsäure färbt ungebeizte Baumwolle direct violett.

Beispiel V.

R ist eine Amidosulfosäure, R_1 eine Oxycarbonsäure. Der Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. β-Oxynaphtoësäure, welcher die Formel:



entspricht, wird mit verdünnter Salzsäure und weiter wie in Beispiel I. behandelt. Das erhaltene Spaltungsproduct färbt ungebeizte Baumwolle direct blauroth.

Bisher sind nach diesem Verfahren folgende Farbstoffe dargestellt worden:

Diamin	1. Componente R	2. Componente	3. Componente R_1	Das Spaltungsproduct färbt	Faserkuppelung mit β-Naphtol
Benzidin	Naphthionsäure	Toluylenoxaminsäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blauroth	dunkelrothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	blauroth	dunkelrothviolett
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiamin	blauroth	rothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	m-Phenylendiamin	blauroth	rothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	α-Naphtol	blauroth	tiefbraunroth
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtol	blauroth	rothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	Phenol	braunroth	braun
desgl.	desgl.	desgl.	Resorcin	rothbraun	tiefrothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	α-Oxynaphtoësäure	rothbraun	rothbraun (bläulich)
desgl.	desgl.	desgl.	β-Oxynaphtoësäure	blauroth	rothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	Salicylsäure	rothbraun	braunroth
desgl.	desgl.	desgl.	o-Kresotinsäure	roth	braunroth
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiaminsulfosäure	rothbraun	tiefrothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	Sulfanilsäure	roth	braunroth
desgl.	desgl.	desgl.	Metanilsäure	rothbraun	tiefrothbraun
desgl.	desgl.	desgl.	Naphthionsäure	blauroth	tiefbraun
desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett	violettschwarz
desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	desgl.	β-Naphtol	violett	röthlich violettschwarz
o-Tolidin	desgl.	desgl.	desgl.	violett	blauviolett
Dianisidin	desgl.	desgl.	desgl.	blau	tiefblau
desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	desgl.	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blau	tiefblau

Diamin	1. Componente R	2. Componente	3. Componente R_1	Das Spaltungsproduct färbt	Faserkuppelung mit β-Naphtol
Dianisidin	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	Toluylenoxaminsäure	β-Naphtoldisulfosäure R	blau	grüner blau
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiamin	blauschwarz	etwas rötheres Schwarz
desgl.	desgl.	desgl.	α-Naphtol	blau	tiefblau
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtol	dunkelblau	dunkelblau
o-Tolidin	desgl.	desgl.	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett	violettschwarz
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	violett	tiefviolett
desgl.	desgl.	desgl.	m-Toluylendiamin	violett	rothschwarz
desgl.	desgl.	desgl.	α-Naphtol	violett	tiefviolett
desgl.	desgl.	desgl.	β-Naphtol	violett	tiefrothviolett

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure, darin bestehend, dass man die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 86791 entstehenden Farbstoffe der Behandlung mit verdünnter Säure am Rückflusskühler unterwirft zwecks Abspaltung des Oxalsäurerestes.

Nr. 86814. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines primären Diazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 16. Juni 1895.

In der Patentschrift Nr. 84145 ist ein Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes beschrieben, darin bestehend, dass man 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure combinirt und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt, oder dass man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. der vorgenannten Säure combinirt und den entstandenen Farbstoff mittelst Säuren oder Alkalien verseift.

Die werthvollen Eigenschaften des Farbstoffes, sein Vermögen, Baumwolle direct zu färben, sowie sich in Substanz und auf der Faser nochmals diazotiren und zu neuen Farbstoffen combiniren zu lassen, sind zurückzuführen auf seine Constitution, d. h. auf den Eingriff zweier diazotirten p-Phenylendiaminreste in das Naphtalinderivat.

Farbstoffe vom gleichen allgemeinen Typus und von ähnlichen werthvollen Eigenschaften lassen sich erhalten, wenn man von denjenigen Combinationsproducten ausgeht, welche aus gewissen anderen Amidonaphtolsulfosäuren und zwei p-Phenylendiaminresten gebildet sind.

So erhält man beispielsweise einen werthvollen neuen Farbstoff, wenn man das aus 2 Mol. p-Nitranilin und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 80741), wie im englischen Patent Nr. 515 von 1894 angegeben, erhaltene Product mittelst Schwefelalkalien reducirt bezw. das aus der gleichen Amidonaphtolsulfosäure und 2 Mol. Acet-p-phenylendiamin gebildete Product verseift. Der auf die eine oder die andere Weise dargestellte Farbstoff zeichnet sich von dem in der Patentschrift Nr. 84145 beschriebenen durch erhöhte Affinität und durch tiefere, mehr grünlichschwarze Nuance aus.

Beispiel: 33 kg des durch Combination von 2 Mol. diazotirtem Nitranilin mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure erhältlichen Disazofarbstoffes werden in wässeriger Lösung so lange mit 40 kg Schwefelnatrium auf 50 bis 60° erhitzt, bis die Lösung rein blauschwarz geworden ist. Sodann wird der Farbstoff in üblicher Weise isolirt.

Denselben Farbstoff erhält man, wenn man das durch Combination von 2 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure erhältliche Product durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien verseift.

Der neue Farbstoff bildet ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das sich mässig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst; auf Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbsäure in rothvioletten Flocken niedergeschlagen. In Alkohol ist der Farbstoff schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst sich derselbe mit grünlichschwarzer Farbe, die beim Verdünnen zunächst indigoblau und beim stärkeren Verdünnen rothviolett wird. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle grünlichschwarz.

Der Farbstoff lässt sich in Substanz und auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung ist schwarz. Durch Combination derselben mit Aminen und Phenolen werden blaue bis schwarze Farbstoffe erhalten, die durch ausserordentliche Echtheit und Farbstärke ausgezeichnet sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder das nach den Angaben des englischen Patentes Nr. 515 von 1894 aus 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 80741) gebildete Product mit Schwefelalkalien reducirt oder das aus 2 Mol. diazotirtem Acetyl-p-phenylendiamin und der vorgenannten Säure gebildete Combinationsproduct verseift.

Nr. 86828. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Neunter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 2. September 1893.

Durch Vereinigung des in der Patentschrift Nr. 82694 beschriebenen Zwischenkörpers aus Tetrazodiphenylamin und γ-Amidonaphtol-

sulfosäure mit α- oder β-Oxynaphtoësäure lassen sich neue und werthvolle Farbstoffe herstellen, die violett- oder blauschwarz färben.

Beispiel I.

30 kg p-Diamidodiphenylaminsulfat werden in 400 Liter Wasser und 40 kg Salzsäure vertheilt und bei 0° C. mit 14 kg Nitrit diazotirt. Die Tetrazoverbindung wird in eine mit Eis gekühlte Lösung von 70 kg Soda in 800 Liter Wasser eingetragen und unmittelbar darauf eine Lösung von 25 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzugefügt. Zu dem Zwischenkörper setzt man eine Lösung von 20 kg α-Oxynaphtoësäure hinzu. Nach 12 Stunden wird auf 80° C. erwärmt und der Farbstoff abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle violettschwarz.

Beispiel II.

Ersetzt man in dem obigen Beispiele die α-Oxynaphtoësäure durch das gleiche Gewicht β-Oxynaphtoësäure, so erhält man einen ungebeizte Baumwolle blauschwarz färbenden Farbstoff.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch Patent Nr. 55648 und dessen Zusätzen geschützten Verfahrens zur Herstellung von gemischten Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man den Zwischenkörper aus Tetrazodiphenylamin und β-Amidonaphtolsulfosäure, statt mit den im Patentanspruche 2. des Patentes Nr. 82694 genannten Körpern, hier mit α- und β-Oxynaphtoësäure vereinigt.

Nr. 86848. Cl. 22. Verfahren zur Erzeugung von primären Disazofarbstoffen mit Hülfe der Amidonaphtole.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 9. August 1894.

In der Patentschrift Nr. 65651 ist gezeigt, dass gewisse Amidonaphtolsulfosäuren im Stande sind, sich mit 2 Mol. eines Diazokörpers zu verbinden.

Es hat sich nun ergeben, dass auch die Amidonaphtole selbst in analoger Weise primäre Diazofarbstoffe liefern und dass letztere tiefe, meist schwarze Nuancen zeigen. Ausgehend von dieser Beobachtung wurde ein Verfahren gefunden, um unlösliche schwarze bis braunschwarze Azofarben auf der Faser zu entwickeln. Dasselbe besteht darin, dass die Faser mit der Lösung des Amidonaphtols in Aetznatron imprägnirt und dann in ein Bad gebracht wird, das einen Ueberschuss einer Diazoverbindung in essigsaurer oder alkalischer Lösung enthält.

Beispiel: 1,6 kg ϑ-Amidonaphtol des Patentes Nr. 69458 werden mit 0,85 kg Natronlauge (40° B.) in 100 Liter Wasser gelöst. Man giebt 5 kg Türkischrothöl hinzu und imprägnirt mit dieser Mischung

die zu färbende Baumwolle. Diese wird getrocknet und dann in ein Bad gebracht, das nach folgender Vorschrift bereitet ist.

2,8 kg p-Nitranilin werden mit 8 Liter heissem Wasser verrührt und dann 5 Liter Salzsäure (22° B.) hinzugegeben. Man fügt 20 Liter kaltes Wasser hinzu und lässt auf 20° C. abkühlen. Dann werden 1,4 kg Nitrit eingetragen unter gleichzeitigem Zusatz von ca. 20 kg Eis. Nach beendeter Diazotirung neutralisirt man die freie Mineralsäure mit 10 kg essigsaurem Natron oder 7 kg Soda und bringt das Ganze auf ca. 400 Liter.

Wird die mit Amidonaphtol imprägnirte Faser in dieses Bad gebracht, so färbt sie sich nach kurzer Zeit tiefschwarz. Die Färbung ist vollständig waschecht und säurebeständig.

Wenn an Stelle des ϑ-Amidonaphtols das $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol verwendet wird, so entsteht eine braunschwarze Färbung.

Das Verfahren lässt sich auch zum Drucken von Baumwollstoffen verwenden. In diesem Falle wird die Diazolösung unter Zusatz eines Verdickungsmittels aufgedruckt.

Patentanspruch: Verfahren zum Färben und Drucken von Baumwolle und Baumwollgeweben, darin bestehend, dass die mit $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol (1 Mol.) in alkalischer Lösung imprägnirte Textilfaser mit p-Nitrodiazobenzol (2 Mol.) in essigsaurer oder sodaalkalischer Lösung behandelt wird.

Nr. 86874. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituirten p-Amidobenzaldehyden.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 11. Mai 1895.

Alle bis in die neueste Zeit erschienenen Arbeiten über die Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluol oder dessen Sulfosäure (O. Fischer u. E. Hepp, Ber. 27, 2231; F. Bender, Ber. 28, 422) constatiren, dass als erste Reactionsphase durch den Sauerstoff der Nitrogruppen den Methylgruppen Wasserstoff entzogen wird und die verbleibenden Reste zu einem Dibenzyl- oder Stilbenderivat zusammentreten. Es wurde nun gefunden, dass diese Reaction ganz anders verläuft, sobald an Stelle des blossen Alkalis eine Lösung von Schwefel in Alkali tritt. Ohne dass eine Kohlenstoffverkettung eintritt, findet eine Wanderung von Sauerstoff von der Nitro- zur Methylgruppe und zugleich völlige Reduction der ersteren statt, und als Endproduct erhält man neben etwas p-Toluidin p-Amidobenzaldehyd. In gleicher Weise wie p-Nitrotoluol verhalten sich gewisse Substitutionsderivate, wie Chlor-, Brom-, Jod-p-nitrotoluol, p-Nitrotoluolsulfosäure etc., während Dinitrotoluol und o-Amido-p-nitrotoluol sich zu dieser Umsetzung als ungeeignet

erwiesen. Diese neue eigenthümliche Rolle als Sauerstoffüberträger kommt dem Schwefel aber nicht blos in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung, z. B. in rauchender Schwefelsäure gelöst, zu. Wird Nitrotoluol in eine durch schwaches Erwärmen von Schwefelblumen mit rauchender Schwefelsäure bereitete Lösung von Schwefelsesquioxyd eingetragen, das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, aufgekocht, filtrirt, das Filtrat noch kochend mit Natron neutralisirt, so lässt sich der erkalteten alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Aether p-Amidobenzaldehyd entziehen. Die Ausbeute an demselben wird aber durch die sulfurirende Wirkung der Schwefelsäure herabgedrückt, es eignet sich deshalb die beschriebene zweite Methode weniger für den Aldehyd selbst, als für dessen Sulfosäure.

I. Darstellung von p-Amidobenzaldehyd.

12 kg Schwefelblumen werden bis zur vollständigen Lösung mit 20 kg Natron und 160 kg Wasser unter Rückfluss gekocht, hierauf 20 kg p-Nitrotoluol und 80 Liter Sprit zugefügt und bis zum Verschwinden des Nitrotoluols, d. h. etwa eine Stunde lang weiter gekocht. Alsdann wird der Alkohol, sowie entstandenes p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben und der erkalteten, rückständigen Lösung in einem Schüttelapparate durch Aether der gebildete Aldehyd entzogen. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Aldehyd als bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Die in Wasser anfänglich löslichen Krystalle verwandeln sich nach kurzer Zeit in ein gelbes unlösliches Polymerisationsproduct. Letzteres, wie auch der lösliche Aldehyd liefert mit Mineralsäuren dunkelrothe Salze eines Condensationsproductes, das beim Kochen mit Wasser unter Zerfall in Aldehyd und Säure mit gelblicher Farbe in Lösung geht, beim Erkalten der Lösung aber sofort in rothen Kryställchen sich wieder abscheidet.

II. o-Chlor-p-amidobenzaldehyd.

Diese Verbindung erhält man, wenn im vorigen Beispiele das Nitrotoluol durch o-Chlor-p-nitrotoluol ersetzt wird. Nach dem Abtreiben des Alkohols und des nebenbei gebildeten o-Chlor-p-toluidins lässt sich der in Wasser schwer lösliche Chloramidobenzaldehyd aus der rückständigen erkalteten Lösung einfach abfiltriren. Wird er in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung kochend mit Soda neutralisirt, so krystallisirt er beim langsamen Erkalten in langen gelblichen Nadeln aus, die bei 147° C. schmelzen.

III. p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure.

a) 20 kg p-Nitrotoluol werden in 60 kg rauchende Schwefelsäure eingetragen und durch Erwärmen auf 120° in die p-Nitro-o-toluolsulfosäure übergeführt. Das Sulfurationsgemisch wird mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt, hierauf eine nach Beispiel I. hergestellte

Lösung von 12 kg Schwefelblumen in 20 kg Natron und 160 kg Wasser zugefügt und zusammen eine Stunde gekocht. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis zur Abscheidung des Schwefels weiter gekocht, durch Kalkmilch die Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und aus dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrat durch Zusatz einer Lösung von salzsaurem Benzidin die gebildete p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure in Form eines feurig orangerothen, in Wasser sehr schwer löslichen Condensationsproductes ausgefällt. Zur Spaltung in Benzidin und Aldehydsulfosäure wird das mit Wasser gut ausgewaschene rothe Präcipitat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung gekocht, noch kochend mit Kalkmilch neutralisirt und filtrirt. Aus dem stark eingeengten Filtrat lässt man das Benzidin auskrystallisiren und filtrirt davon ab. Durch Ansäuern mit Essigsäure werden die letzten Spuren desselben in Form des obigen rothen Niederschlages ausgefällt; hierauf wird nochmals filtrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Calciumsalz der p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure stellt ein braunrothes, in warmem Wasser nahezu farblos sich lösendes Pulver dar. Seine mit Essigsäure angesäuerte Lösung giebt mit Aminen und Diaminen charakteristische Färbungen und Niederschläge, mit Anilin z. B. eine intensiv gelbe Lösung, mit p-Phenylendiamin stark orangegelbe Lösung und braunrothe Fällung, mit salzsaurem Benzidin einen rothen Niederschlag.

b) 10 kg p-Nitrotoluol werden in 30 kg rauchende Schwefelsäure eingetragen, auf 120° C. erwärmt und nach Erkalten mit 3 kg Schwefelblumen versetzt. Nun wird so lange Schwefelsäureanhydrid eingeleitet, indem man Sorge trägt, dass die Selbsterwärmung nicht über 80° C. steigt, bis eine Probe, mit Natronlauge erwärmt, keine Rothfärbung mehr zeigt. Sodann erhitzt man noch für kurze Zeit auf 100° C., verdünnt mit Wasser, kocht auf zum Verjagen der schwefligen Säure und kalkt aus. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat wird die gebildete p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure wie oben durch salzsaures Benzidin ausgefällt.

In den Beispielen I., II., und IIIa lässt sich die Lösung von Schwefel in Natron durch eine Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium ersetzen.

Die nach Beispiel I. erhaltene Verbindung charakterisirt sich als p-Amidobenzaldehyd ausser durch ihre Löslichkeit in Natriumbisulfit durch folgende Reactionen:

Die beim Erkalten einer mineralsauren, z. B. schwefelsauren Lösung sich abscheidenden rothen Kryställchen gehen auf Zusatz von Nitrit in Lösung und man erhält eine klare, schwachgelbe Lösung einer Diazoverbindung, welche, mit Alkohol und etwas Kupferoxydul versetzt, unter lebhafter Stickstoffentwickelung in Benzaldehyd übergeht. Wird die Diazolösung für sich so lange zum Kochen erhitzt, als noch Stickstoff entweicht, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einem Krystall-

brei von p-Oxybenzaldehyd. Wird die Diazotirung in salzsaurer Lösung vorgenommen und diese in Kupferchlorürlösung gegossen, so erhält man p-Chlorbenzaldehyd.

In gleicher Weise lässt sich der nach Beispiel II. dargestellte o-Chlor-p-amidobenzaldehyd in den bekannten o-Chlorbenzaldehyd und Dichlorbenzaldehyd überführen.

Die nach Beispiel III. erhältliche p-Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure giebt sich als solche durch ihre Fähigkeit zu erkennen, sich mit Dimethylanilin zur Orthosulfosäure des Tetramethyltriamidotriphenylmethans condensiren zu lassen, der gleichen Verbindung, die nach D. R.-P. Nr. 30982 durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metanilsäure entsteht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie im Kern substituirten p-Amidobenzaldehyden, darin bestehend, dass man p-Nitrotoluol oder ein Substitutionsderivat desselben mit einer Lösung von Schwefel in wässerig alkoholischer Natron- oder Kalilauge, wässerig alkoholischem Schwefelnatrium oder -kalium oder rauchender Schwefelsäure erhitzt.
2. Als besondere Ausführungsformen obigen Verfahrens die Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, o-Chlor-p-amidobenzaldehyd und p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure aus p-Nitrotoluol und p-Nitro-o-toluolsulfosäure.

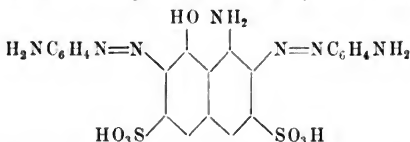
Nr. 86915. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von direct färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 84390 vom 21. Februar 1895.

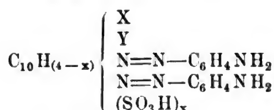
Vom 11. April 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 ist ein Verfahren beschrieben zur Herstellung direct färbender Azofarbstoffe, welches darin besteht, dass man die Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitution:



mit Aminen, Phenolen u. s. w. combinirt.

In der Patentschrift Nr. 86199 ist weiter gezeigt, dass ganz allgemein die mittelst 2 Mol. p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:

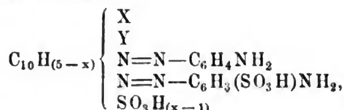


durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe übergeführt werden können, deren äusserst werthvolle Eigenschaften darauf zurückzuführen sind, dass sie den Complex

Naphtalinderivat + 2 Mol. p-Phenylendiaminrest

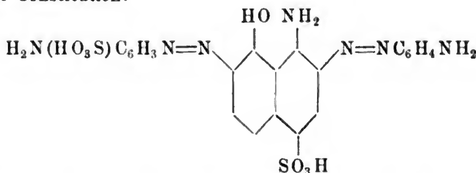
enthalten.

Bei weiterer Ausbildung dieses Verfahrens hat sich nun ergeben, dass man Farbstoffe von denselben werthvollen Eigenschaften erhält, wenn man die mit den vorgenannten Producten isomeren Substanzen der allgemeinen Formel:



die mittelst 1 Mol. p-Nitranilinsulfosäure und 1 Mol. p-Nitranilin aus gewissen Naphtalinderivaten erhalten werden, nach dem Tetrazotiren mit m-Toluylendiamin combinirt.

So erhält man Farbstoffe von ähnlichen werthvollen Eigenschaften, wenn man ausgeht von der Tetrazoverbindung der Substanz nachfolgender Constitution:

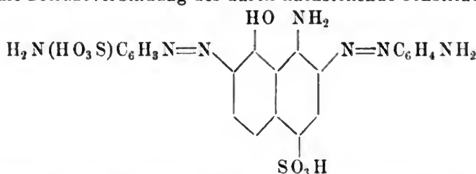


Dieses Product lässt sich herstellen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure durch Combination mit je 1 Mol. p-Nitrodiazobenzolsulfosäure und p-Nitrodiazobenzol und darauf folgende Reduction.

Beispiel: 14 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden mittelst 3,5 kg Nitrit in salzsaurer Lösung in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblaue Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der

Farbstoff stellt ein metallisch glänzendes Pulver dar, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Aus der wässerigen Lösung wird derselbe von Alkalien ohne Farbenumschlag theilweise gefällt; Mineralsäuren schlagen die freie Farbsäure vollständig in braunen Flocken nieder. In Alkohol ist der neue Farbstoff unlöslich; derselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure violettgrauschwarz, die Lösung wird beim Verdünnen zuerst violett, dann fallen rothbraune Flocken aus; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- oder Seifenbade intensiv schwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 84390 bezw. des Patentes Nr. 86199, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

Nr. 86937. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von blauen gemischten Disazofarbstoffen auf der Faser aus Dianisidin, β-Naphtol, Dioxynaphtalinen, Naphtolcarbonsäuren, Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

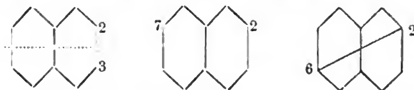
Vom 31. August 1894.

Nachdem es uns gelungen war, durch das in unserem Patente Nr. 80409 beschriebene Verfahren möglichst reine, grünstichig blaue Nuancen mit Dianisidin auf Waare, welche mit β-Naphtol und Fettsäureverbindungen präparirt wird, durch Zusatz von Kupfersalzen zu färben bezw. zu drucken, hatten wir in der Anwendung der Combination von sogenannten Eisfarben einen grossen Fortschritt angebahnt. Um jedoch den Kreis der mit Azofarben herstellbaren Artikel möglichst zu erweitern, fehlte noch ein tiefes Marineblau und Dunkelblau, welche beiden Nuancen als Bodenmuster in der Fabrikation von Kleider- und Möbelstoffen eine sehr starke Verwendung finden.

Wir haben nun gefunden, dass man für diesen Zweck in Bezug auf Echtheit und Tiefe der Nuancen sehr gute Resultate erhält, wenn man statt des sonst allein angewendeten β-Naphtols moleculare Mischungen desselben mit Substitutionsproducten, welche saure Gruppen enthalten, zum Grundiren der Waare benutzt. Man erhält auf diese

Weise gemischte Tetrazofarbstoffe, wobei das Dianisidin einerseits mit β-Naphtol, andererseits mit Substitutionsproducten desselben gekuppelt ist. Diese haben im Gegensatze zum reinen β-Naphtolfarbstoff röthere, kräftigere Nuancen; sie sind seifenechter und lichtechter als Farbstoffe mit 2 Mol. Substitutionsproduct und durch den Eintritt der sauren Gruppen auch gleichzeitig sehr säurebeständig. Hierbei hat sich die Thatsache ergeben, dass die Stellung der substituirenden Gruppe in dem zweiten Naphtolmolecül in erster Linie für die Nuance maassgebend ist. Oxy- und Sulfogruppen haben in Bezug auf die Nuance fast die gleiche Wirkung, nur dass die Sulfogruppe den gebildeten Farbstoff etwas löslicher macht, so dass die Häufung von Sulfogruppen den praktischen Werth vermindert.

Am günstigsten ist die Stellung 2.3, d. h. die Substitution in der zum Hydroxyl des β-Naphtols benachbarten β-Stellung desselben Naphtalinringes. Dieser zunächst kommt die Stellung 2.7, d. h. die Substitution in den symmetrischen β-Stellungen der beiden Ringe des Naphtalins, und schliesslich die Stellung 2.6, d. h. die Substitution in den diagonal gegenüberliegenden β-Stellungen der beiden Ringe.



Diese angeführten Stellungen werden durch folgende Körper repräsentirt:

I. Stellung 2.3.

1. Dioxynaphtalin 2.3 giebt mit β-Naphtol combinirt mit und ohne Kupfer ein sehr tiefes Dunkelmarineblau von guter Seifen- und Säureechtheit.

2. Dioxynaphtalin-2.3-monosulfosäure 6 giebt mit β-Naphtol ein ähnliches Dunkelmarineblau wie das Dioxynaphtalin 2.3, das jedoch in Folge der grösseren Löslichkeit des Farbstoffes beim Seifen etwas ins Weiss einfärbt; besonders die Farbe ohne Kupfer, welche hier etwas grüner ist als die kupferhaltige, zeigt dieses Verhalten deutlich.

3. β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°, bei welcher die Carboxylgruppe sich in der zum Hydroxyl benachbarten β-Stellung befindet, giebt mit β-Naphtol ein reineres volleres Dunkelblau als das Dioxynaphtalin 2.3, welches besonders bei Anwendung von Kupfersalzen in jeder Beziehung gegen Seife, Säure und Licht eine gute Echtheit aufweist und die aus Dianisidin mit Oxynaphtoësäure allein und ohne Kupfer hergestellte Farbe weit übertrifft.

II. Stellung 2.7.

4. Dioxynaphtalin 2.7 giebt mit β-Naphtol ein Dunkelmarineblau bei Anwendung von Kupfer, ohne Kupfer mehr ein dunkles Blauviolett. Die Seifen- und Säureechtheit ist in beiden Fällen eine gute.

5. β-Naphtolmonosulfosäure F(2.7) giebt mit β-Naphtol bei Anwendung von Kupfersalzen ein sehr lebhaftes Marineblau, welches in kochender Seife wenig ins Weiss blutet und Säuren widersteht. Ohne Kupfersalze ist die Nuance etwas grüner, gut säureecht, jedoch nicht so seifenecht als mit Kupfer.

III. Stellung 2.6.

6. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) giebt mit β-Naphtol unter Anwendung von Kupfersalzen ein Dunkelblau, ohne Kupfersalze ein dunkles Marineblau, welche ebenso gut säureecht, jedoch weniger seifenecht sind als die entsprechenden Farben der 2.7-Säure.

Substitutionsproducte, welche anderen Stellungen entsprechen und α-Gruppen enthalten, geben stumpfere Töne.

Beispiel: 15 g β-Naphtol und 18,8 g β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216°) werden mit 75 ccm Natronlauge (22° B.) unter Zusatz von heissem Wasser gelöst, 120 g ricinusölsaures Ammon und 30 g essigsaures Natron zugesetzt und auf 1 Liter gebracht.

Die damit grundirte und getrocknete Waare wird dann mit der Diazo-Dianisidinfarbe unter Zusatz von Kupferchlorid bedruckt und durch kurzes Dämpfen, Waschen und Seifen in bekannter Weise fertiggestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von dunkelblauen, marineblauen und blauvioletten Nuancen mit Hülfe von Dianisidin auf der Faser, darin bestehend, dass man dieselbe mittelst molecularer Mischungen von β-Naphtol mit Dioxynaphtalinen, Naphtocarbonsäuren, Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren unter Zusatz von geeigneten Fettsäureverbindungen grundirt und dann mit diazotirtem Dianisidin mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen färbt bezw. bedruckt.

Nr. 86940. Cl. 22. Ein Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes aus Toluylendiaminsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 51662 vom 21. April 1889.

Vom 4. August 1894.

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten über die Verwerthbarkeit der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$) zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Farbstoffen (siehe die Patentschriften Nr. 51662, Nr. 65863 und Nr. 70147) hat sich ergeben, dass man durch Einwirkung der Tetrazoverbindung dieser Diaminsulfosäure auf 2 Mol. m-Nitrophenylendiamin (Berl. Ber. 7, 1257) einen technisch brauchbaren gelben, substantiven Baumwollfarbstoff herstellen kann.

Beispiel: 11,2 Thle. des Natronsalzes der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) werden zusammen mit 6,9 Thln. Natriumnitrit in ca. 500 Thln. eiskaltem Wasser gelöst.

Diese Lösung lässt man in eine sehr stark verdünnte, durch Eis abgekühlte Salzsäure einlaufen, welche 50 Thle. Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B. enthält. Nach dem Verschwinden der salpetrigen Säure giesst man die Flüssigkeit in eine Auflösung von 15,5 Thln. Nitro-m-phenylendiamin in der berechneten Menge stark verdünnter Salzsäure. Sofort beginnt die Abscheidung eines orangefarbigen Niederschlages. Nach 34 Stunden wird bis zum Kochen erwärmt, die Farbstoffsäure durch Zusatz von 35 Thln. Soda in das Natronsalz übergeführt und dieses ausgesalzen.

Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein hellbraunes Pulver, dessen wässerige Lösung gelb erscheint und, mit Säuren versetzt, einen gelatinösen gelben Niederschlag liefert.

Auf die angegebene Weise dargestellt, färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle rein gelb, während der in essigsaurer Lösung hergestellte Farbstoff erheblich trübere Nuancen liefert.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, dass man Toluylendiaminsulfosäure:



$$(CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6)$$

mit Nitro-m-phenylendiamin an Stelle des im Hauptpatente angewendeten m-Phenylendiamins combinirt.

Nr. 86970. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von strontiumhaltigen Azofarbstofflacken.

Carl Deneys in St. Petersburg.

Vom 27. August 1895.

Die besten Farbstofflacke, bestimmt zur Anwendung in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, werden hergestellt durch Fällung von löslichen Farbstoffen auf einen weissen Körper, insbesondere durch Hinzufügung von gelöstem Chlorbaryum zu einer Lösung von Farbstoff und Soda; das so entstehende Baryumcarbonat reisst den Farbstoff mit sich. Der auf diese Art gebildete Farbstofflack ist in den Tapeten- und Buntpapierfabriken durch seine gute Streichfähigkeit und seinen weichen Ton geschätzt. Wenn man das Baryumsalz in dieser Fabrikation durch ein lösliches Strontiumsalz ersetzt, erzielt man einen technischen Effect, indem die so hergestellten Farbstofflacke ein besonderes Feuer haben und durch Schönheit der Nuance ausgezeichnet sind. Diese Lacke sind sehr farbkräftig; um dieselbe Gewichtsmenge von Farbstofflack von derselben Nuance zu erzeugen, braucht man eine bedeutend geringere Menge Farbstoff als bei der bisherigen Fabrikation mit Chlorbaryum. Wendet man statt Soda Glaubersalz an, so sind alle

Lacke auf dem entstehenden Strontiumsulfat bedeutend blaustichiger, gerade so wie die auf Baryumsulfat (Blanc fixe) erhaltenen Lacke bedeutend blauer sind, wie die auf Baryumcarbonat hergestellten. Die im Handel erhältlichen Theerfarbstoffe, sowie auch natürliche Farbstoffe werden zum grösseren Theile als Strontiumlack mit Vortheil verwerdet.

Besonders schöne orange und gelblich bis bläulich rothe feurige Nuancen werden erhalten aus den Azofarbstoffen aus Diazobenzolchlorid und seinen Homologen und Sulfosäuren mit den Naphtolen und deren Sulfosäuren (Orange II, Croceïn-Orange, Ponceau G, R, 2 R, 3 R etc.), bläulich rothe und braune Nuancen aus α- und β-Diazonaphtylchlorid und deren Sulfosäuren mit den Naphtolen und deren Sulfosäuren (Echtroth A, B, C, D, E, BT etc., Bordeaux S und R, Amaranth, Echtbraun O und N etc.), rothbraune bezw. blaue und gelbe Tone aus den Tetrazofarbstoffen aus Tetrazodiphenylchlorid und dessen Homologen mit Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren und Salicylsäure (Benzopurpurin B, 4 B, 10 B etc., Chrysamin etc.), während aus Tartrazin gelbe und aus dem natürlichen Farbstoff Flavin schöne gelbbraune Nuancen erhalten werden.

Auch manche im Handel nicht befindliche Azofarbstoffe, besonders der Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und sulfanilsaurem Natron (gelblicher Nuance) und naphthionsaurem Natron, liefern brauchbare Resultate.

Mit Vortheil lässt sich die Herstellung des Farbstoffes gleichzeitig mit der Herstellung des Farblackes vereinigen, indem man zur kalt gehaltenen Diazolösung die nöthige Menge Strontiumchlorid und zur alkalischen Lösung des Phenols bezw. Naphtols, deren Sulfo- oder Carbonsäure oder Amidosulfosäure so viel Sodalösung zugiebt, um einerseits die Bildung des Azofarbstoffes zu ermöglichen, andererseits um das Strontium vollständig zu fällen. Die in der Tapetenindustrie so beliebten Marron-, Geraniumlacke etc. lassen sich in besonders leuchtender Nuance herstellen, theilweise durch reine Lacke von Bordeaux S oder R, insbesondere aber durch nachträgliches Anfärben der feurig rothen Lacke aus den Ponceaus mit anderen Theerfarben, z. B. Fuchsin oder Methylviolett, welches man durch Hinzufügen von Tannin noch nuanciren kann.

Beispiel I.

1 Gewthl. Ponceau R wird in 200 Thln. Wasser gelöst und zur Lösung 7 Thle. Soda in Wasser gelöst und 1 Thl. eisenfreie schwefelsaure Thonerde in Lösung hinzugefügt, hierauf giebt man unter Rühren nur so viel Chlorstrontium hinzu, bis der Farbstoff ausgefällt ist, zu welchem Zwecke 50 Gewthle. einer Chlorstrontiumlösung von 28° B. genügen. Die aus käuflichem Strontianit durch Neutralisiren mit etwas verdünnter Salzsäure gewonnene rohe Chlorstrontiumlösung ist für

diese Zwecke verwendbar. Der so erhaltene Farbstofflack wird in der Filterpresse filtrirt und entweder als Paste verwendet oder bei mässiger Temperatur getrocknet, gemahlen und gesiebt. Ohne die Nuance und die Weichheit der Farbe zu verändern, lassen sich in obigem Beispiele noch 2 Gewthle. fein gemahlenen Spaths, mit Wasser durch ein feines Sieb gerieben, zur Farbstofflösung vor dem Ausfällen hinzufügen.

Beispiel II.

12 Gewthle. Xylidin werden in 27 Thln. Salzsäure 20° B. und 1000 Thln. Wasser gelöst und unter Zusatz von Eis mit 7 Gewthln. Nitrit in Wasser gelöst diazotirt; zu dieser Diazolösung werden 3000 Gewthle. Chlorstrontiumlösung von 28° B. unter Rühren hinzugefügt und dann sogleich die neue Mischung in eine Lösung von 40 Thln. β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) und 430 Thln. wasserfreier Soda in 5000 Thln. Wasser unter Rühren gegossen. Die fertige Farbe wird filtrirt und wie oben behandelt.

Patentansprüche:

1. Herstellung von Azofarbstofflacken durch Fällung der Farbstofflösungen mittelst eines gelösten Strontiumsalzes und eines Alkalicarbonates oder -sulfates.
2. Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Azofarbstoffbildung und die Fällung in einer Operation vereinigt.

Nr. 87003. Cl. 8. Verfahren zur Herstellung walk-, alkali-, kalk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 27. November 1892.

Im D. R.-P. Nr. 77552 haben wir zuerst ein Verfahren beschrieben, auf der Wollfaser echte braune Farben durch Auffärben und nachträgliche Oxydation der dort genannten ungefärbten Naphtalinderivate herzustellen.

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen haben wir nun gefunden, dass sich auch die vom α-Naphtol ableitenden Azofarbstoffe nach dem gleichen Verfahren auf der Wollfaser mit Chromsäure oxydiren lassen und hierbei ebenfalls werthvolle, schön braun bis rothbraun gefärbte Verbindungen liefern, welche sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Dieser werthvolle Effect ist durch die Constitution der α-Naphtolazofarbstoffe bezw. durch das α-Naphtol bedingt und tritt bei allen Combinationen auf, doch wird der Grad der erzielten Aenderung in Bezug auf Nuance und Echtheit von der Art der verwendeten Base insofern beeinflusst, als gewisse Combinationen bei der nachträglichen

Oxydation besonders echtes Braun liefern, während bei anderen der Grad der erzielten Aenderung die praktische Ausführung des Verfahrens nicht lohnend erscheinen lässt. Als besonders geeignet haben sich nach unseren Untersuchungen die im Patentanspruch genannten α-Naphtolazofarbstoffe erwiesen.

Das Patent Nr. 52182 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld steht mit dem neuen Verfahren in keinem Zusammenhange: dort handelt es sich um die Fixirung gemischter Tetrazofarbstoffe, welche Salicylsäure oder Kresolcarbonsäuren enthalten, mit Hülfe von Chromsalzen. Das Wesen des dort patentirten Verfahrens ist eine einfache Lackbildung auf der Faser, gegründet auf die durch Kostanecki bekannt gewordene Regel, dass Farbstoffe, welche Hydroxyl- und Carboxylgruppen in Orthostellung enthalten, beizenziehend sind; dass in den bei diesem Verfahren angewendeten Tetrazofarbstoffen als zweite Componente α-Naphtolsulfosäuren angewendet sind, ist für den Zweck der Fixirung mit Chromsalzen gänzlich nebensächlich, wie schon daraus erhellt, dass im Patentanspruch neben den α-Naphtol- auch die β-Naphtolsulfosäuren genannt sind.

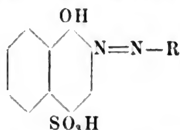
Bei unserem Verfahren handelt es sich um eine Oxydation einfacher Azofarbstoffe, welche α-Naphtol als Componente enthalten, mit Chromaten auf der Faser; ein Vorgang, welcher von einer Lackbildung grundsätzlich verschieden ist. Unsere weiter in der Beschreibung genannten α-Naphtolfarbstoffe führen, in der üblichen Weise auf mit Chrom vorgebeizter Wolle gefärbt oder mit Chromoxydsalzen (wie essigsaurem Chrom) gedruckt, überhaupt zu keinen echten oder neuen Färbungen, da sie die Fähigkeit, Lacke zu bilden, überhaupt nicht besitzen. Erst wenn man sie auf der Wollfaser mit Chromsäure oder Chromaten (in genau derselben Weise wie es beim Hauptpatente geschieht) behandelt, findet eine — für unser Verfahren charakteristische — Oxydation statt, welche die unechten α-Naphtolazofarbstoffe in hervorragend echte braune Farben überführt.

Was nun die beiden Patente Nr. 66838 und 67240 betrifft, so bestehen zwischen dem Verfahren dieser Patente und unserem Verfahren gleichfalls principielle Unterschiede.

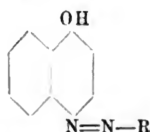
Erstens erzeugen wir nach dem patentirten Verfahren, sowie dem des Hauptpatentes braune Färbungen auf der Wollfaser, während nach dem Verfahren der Gesellschaft für Chemische Industrie schwarze Farbtöne erzielt werden. Schon dieser Unterschied bedingt einen gänzlich verschiedenen Effect in der Färbereiindustrie und Verwendung.

Zweitens ist der Unterschied in der Zusammensetzung der bei den beiden Verfahren verwendeten Azofarbstoffe ausserordentlich gross. Nicht nur, dass wir Farbstoffe verwenden, welche als zweite Componente (als Phenol) α-Naphtol enthalten, während nach dem Verfahren der Gesellschaft für Chemische Industrie Azofarbstoffe verwendet werden, welche als zweite Componente α-Naphtolsulfosäuren (und zwar

1.4 und 1.5 α-Naphtolmonosulfosäure und 1.4.8 α-Naphtoldisulfosäure) enthalten; auch der innere Bau der verwendeten Farbstoffe ist ein total verschiedener, wie aus den beiden Formelbildern zu ersehen ist:



Allgemeine Formel der in den beiden Patenten Nr. 66838 und 67240 verwendeten Farbstoffe.



Allgemeine Formel der von uns verwendeten α-Naphtolfarbstoffe.

Es war auch nach Bekanntwerden der beiden Patente Nr. 66838 und 67240 durchaus nicht vorauszusehen, dass die orangen α-Naphtolfarbstoffe, bei denen die Azogruppe zum Hydroxyl in Parastellung steht, überhaupt mit Oxydationsmitteln so reagiren, wie die rothen Azofarbstoffe, welche sich von den α-Naphtolsulfosäuren ableiten und deren Azogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl steht. War es demnach schon überraschend, dass Chromate oxydirend auch auf die so verschieden constituirten α-Naphtolazofarbstoffe einwirken, so ist auch überdies der erzielte Effect, die Erzeugung eines echten Braun auf der Wollfaser, ein total verschiedener und neuer.

Beispiel.

Dunkelbraun auf 100 kg Merino.

Man bestellt einen passenden Bottich mit 2 bis 3 cbm Wasser, fügt die Lösung von 4 kg des Farbstoffes aus diazotirter Naphthionsäure und α-Naphtol, ferner 4 kg Schwefelsäure und 10 kg Glaubersalz zu, geht mit dem vorher gereinigten und genetzten Merino bei circa 50° C. ein und treibt zum Kochen, wodurch der Stoff orange gefärbt wird. Nach dreiviertelstündigem Kochen fügt man 3 kg Kaliumbichromat zu und lässt nochmals drei Viertelstunden kochen, wobei die Farbe nach und nach in ein tiefes schönes Dunkelbraun übergeht. Der technische Effect ist überraschend; die so erzielte Färbung ist echt gegen Alkalien jeder Art in der Walke und Wäsche, sowie auch gegen Säuren, während die Färbung vor dem Zusatze des Kaliumbichromats äusserst säure- und alkaliempfindlich war. Statt die Oxydation in demselben Bade vorzunehmen, kann man auch in einem zweiten Bade mit Kaliumbichromat mit oder ohne Säurezusatz die Farbe entwickeln.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung alkali-, walk-, kalk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser, dadurch gekennzeichnet, dass die einfachen Azofarbstoffe, welche bei der Combination des α-Naphtols mit den Diazoverbindungen der nachgenannten Amidosulfosäuren entstehen:

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter α-Naphtylaminsulfosäure 1.2, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter α-Naphtylamindisulfosäure 1.2.5, 1.4.6, 1.4.7,

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure 2.5, 2.6, 2.7, 2.8;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Amidonaphtolmonosulfosäure G 2.8.6, R 2.3.8;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Amidonaphtoldisulfosäure D.R.-P. Nr. 53023 2.3.6.8, H 1.8.3.6;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Nitronaphthionsäure;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Nitro-α-naphtylaminsulfosäure 1.5

nach der üblichen Weise auf Wolle, und zwar lose, in Gespinnsten und Geweben im sauren Bade aufgefärbt und hierauf auf der Faser im selben oder in einem zweiten Bade mit Chromsäure, Chromaten oder Bichromaten behandelt werden.

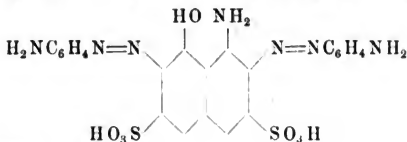
Nr. 87023. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Polyazofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 84390 vom 21. Februar 1895.

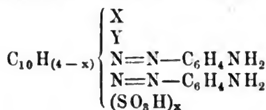
Vom 23. März 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 ist ein Verfahren beschrieben zur Herstellung direct färbender Azofarbstoffe, welches darin besteht, dass man die Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitution:



mit Aminen, Phenolen etc. combinirt.

Bei weiterer Ausbildung dieses Verfahrens hat sich nun gezeigt, dass ganz allgemein die mittelst 2 Mol. p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:



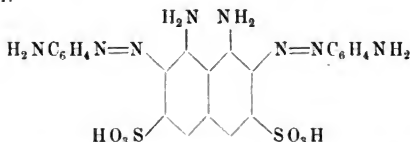
durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe über-

geführt werden können, deren äusserst werthvolle Eigenschaften darauf zurückzuführen sind, dass sie den Complex

(Naphtalinderivat + 2 Mol. p-Phenylendiaminrest)

enthalten.

So erhält man Farbstoffe von ähnlichen werthvollen Eigenschaften, wenn man ausgeht von der Tetrazoverbindung der Substanz folgender Constitution:



Zur Darstellung derselben kann man z. B. folgendermaassen verfahren:

62 kg des gemäss Patentes Nr. 63507 durch Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolchlorid und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in essigsaurer Lösung erhaltenen Disazofarbstoffes werden in Soda gelöst und durch Behandeln mit 50 kg Schwefelnatrium bei ca. 40 bis 50° reducirt. Nach Beendigung der Reaction salzt man den Diamidoazokörper aus, filtrirt, wäscht mit Salzwasser, presst ab und trocknet.

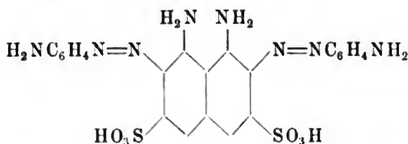
Um aus der vorgenannten Substanz die neuen Farbstoffe darzustellen, verfährt man beispielsweise wie folgt.

14 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden mittelst 3,5 kg Nitrit aus salzsaurer Lösung in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblaue Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er stellt ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit dunkelvioletter Farbe löst; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- oder Seifenbade intensiv schwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiele das Toluylendiamin durch die entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwärzlich blau färbt.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 84390, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Productes verwendet und dieselbe mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. m-Toluylendiamin bezw. β-Naphtol.

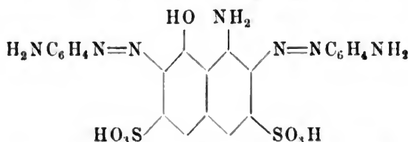
Nr. 87024. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Polyazofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 84390 vom 21. Februar 1895.

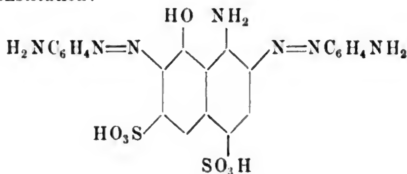
Vom 16. Juni 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 ist ein Verfahren zur Darstellung Baumwolle direct färbender Farbstoffe aus der Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel gekennzeichneten Productes:



beschrieben, darin bestehend, dass man dieselbe mit 2 Mol. m-Toluylendiamin oder β-Naphtol combinirt.

Bei weiterer Ausbildung der Erfindung wurde nun gefunden, dass man die im Verfahren des Hauptpatentes verwendete Tetrazoverbindung ersetzen kann durch die Tetrazoverbindung des Productes nachfolgender Constitution:



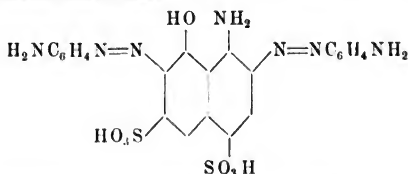
Diesen Körper erhält man durch Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. der Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes

Nr. 80741 und nachfolgende Reduction mit Schwefelnatrium, oder aber vermittelst 2 Mol. diazotirtem Acetyl-p-phenylendiamin und 1 Mol. der vorgenannten Säure und nachfolgende Verseifung, wie dies in der Patentschrift Nr. 86814 beschrieben ist.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe schliesst sich genau demjenigen des Hauptpatentes an. Man verwendet an Stelle des dort verwendeten Combinationsproductes hier die gleiche Menge des oben genannten Productes. Der dabei durch Combination mit m-Toluylendiamin erhaltene Farbstoff bildet ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, das sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe leicht löst. Er färbt ungebeizte Baumwolle in intensiv schwarzen Tön en an die sich durch grössere Tiefe der Nuance und hervorragende Echtheit gegenüber denen des Hauptpatentes auszeichnen.

Ersetzt man in dem vorgenannten Beispiele das Toluylendiamin durch die entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle schwarzblau färbt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 84390, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des Productes nachstehender Constitutionsformel:



mit 2 Mol. m-Toluylendiamin bezw. β-Naphtol combinirt.

Nr. 87134. Cl. 22. Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 65273 vom 22. November 1891.

Vom 26. Mai 1895.

In dem Verfahren des Patentes Nr. 65273 kann die als Endcomponente verwendete β-Naphtoldisulfosäure R durch andere Sulfosäuren der Naphtole oder auch durch Dioxynaphtalinsulfosäuren ersetzt werden. So erhält man z. B. bei Anwendung von:

$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure . . . . blauschwarz,
$\alpha_1\alpha_3$-Naphtolsulfosäure . . . . blauschwarz,
$\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure . . . . schwarzblau,
$\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure . . . . schwarzblau,

α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure . . . . schwarzblau,
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure . . . . schwarzblau,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure . . . . dunkelblau,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . . dunkelblau.

Alle diese Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade und zeigen ganz analoge Eigenschaften, wie die im Hauptpatente erwähnte Combination mit R-Säure. Sie besitzen, wie diese, eine gewisse, wenn auch nicht sehr bedeutende Affinität zur Baumwolle und lassen sich durch Abspalten der Acetylgruppe in amidirte, diazotirbare Farbstoffe überführen. An dem Verfahren selbst wird bei Herstellung der erwähnten Combinationen nichts geändert.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 65273, darin bestehend, dass an Stelle der β-Naphtoldisulfosäure R hier die $\alpha_1\alpha_2$-, $\alpha_1\alpha_3$-, $\beta_1\beta_3$-, $\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure, die $\alpha_1\beta_2\alpha_4$-, $\beta_1\beta_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit dem Diazoderivat des Productes aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure und α-Naphtylamin combinirt werden.

Nr. 87255. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituirten p-Amidobenzaldehyden.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Zusatz zum Patente Nr. 86874 vom 11. Mai 1895.

Vom 2. August 1895.

In gleicher Weise, wie p-Nitrotoluol und seine Sulfosäure nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 86874 in p-Amidobenzaldehyd bezw. dessen Sulfosäure sich überführen lässt, erhält man, wie weiter gefunden wurde, aus a-Nitro-m-xylol und dessen Sulfosäure p-Amido-m-toluylaldehyd und p-Amido-m-toluylaldehyd-o-sulfosäure.

Beispiele.

I. Darstellung von p-Amido-m-toluylaldehyd.

12 kg Schwefelblumen werden bis zur vollständigen Lösung mit 20 kg Natron und 80 kg Wasser unter Rückfluss gekocht, hierauf 20 kg a-Nitro-m-xylol und 80 Liter Sprit zugefügt und bis zum Verschwinden des Nitroxylols, d. h. etwa sechs bis acht Stunden die Lösung im Sieden erhalten. Alsdann wird der Alkohol sowie nebenbei entstandenes Xylidin mit Wasserdampf abgetrieben, worauf aus der rückständigen Lösung nach dem Erkalten der gebildete Amidoaldehyd in noch mit etwas Harz vermischten Krystallblättchen sich abscheidet. Zur Reinigung werden die Krystalle in mit Wasser verdünntem Natriumbisulfit gelöst und aus der vom Harz abfiltrirten Lösung der Amidoaldehyd

durch Natronlauge in unlöslicher, wahrscheinlich polymerer Form als gelber Niederschlag ausgefällt. Im krystallisirten Zustande schmilzt derselbe bei 92° C. und liefert mit Mineralsäuren, wie der Amidobenzaldehyd, orangerothe Salze eines Condensationsproductes, die beim Kochen mit Wasser mit gelblicher Farbe in Lösung gehen.

Der p-Amido-m-toluylaldehyd erweist sich als solcher durch folgende Reactionen:

1. Wird er in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst, so geht der nach Erkalten sich abscheidende gelbrothe Niederschlag auf Zusatz von Nitrit unter Bildung einer nahezu farblosen Diazoverbindung wieder in Lösung. Diese, bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung gekocht, scheidet beim Erkalten und auf Zusatz von Kochsalz p-Oxy-m-toluylaldehyd ab. Letzterer zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, Lösen in Bisulfit und Wiederausfällen mit Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt von 115°. Durch Schmelzen mit Natron lieferte er die bei 172° schmelzende p-Oxy-m-toluylsäure ($CO_2H : CH_3 : OH = 1:3:4$).

2. Obige Diazoverbindung in wässeriger Lösung mit Alkohol und Kupferoxydul versetzt, geht unter lebhaftem Aufschäumen in m-Toluylaldehyd über.

II. Darstellung von p-Amidotoluylaldehyd-o-sulfosäure.

20 kg a-Nitro-m-xylol werden durch Vermischen mit 60 kg rauchender Schwefelsäure in die Nitro-m-xylolsulfosäure übergeführt, worauf man in das auf 15° C. abgekühlte Sulfurationsgemisch eine Lösung von 10 kg Schwefelblumen in 140 kg rauchender Schwefelsäure langsam, um ein Ueberschäumen zu vermeiden, einfliessen lässt. Die von selbst eintretende Temperatursteigerung wird durch Kühlung so regulirt, dass sie zum Schluss der Operation 80° C. nicht übersteigt. Nach Erkalten wird mit Wasser verdünnt, ausgekalkt, das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit einer Lösung von salzsaurem Benzidin versetzt und der ausfallende rothe Niederschlag, das Condensationsproduct der p-Amidotoluylaldehyd-o-sulfosäure mit Benzidin, zur Zerlegung in seine Componenten in ganz gleicher Weise weiter verarbeitet, wie es in dem Hauptpatente für die Amidobenzaldehydsulfosäure angegeben ist, mit welcher sie betreffend Aussehen und Reactionen vollständig übereinstimmt.

Die p-Amidotoluylaldehyd-o-sulfosäure giebt sich als solche durch ihre Fähigkeit zu erkennen, sich mit Dimethylanilin zur Orthosulfosäure des Tetramethyltriamidodiphenyltolylmethans condensiren zu lassen, der gleichen Verbindung, die nach Patent Nr. 80982 durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit o-Toluidin-p-sulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:2:4$) entsteht.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des durch Anspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 86874 geschützten Verfahrens die

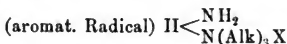
Darstellung von p-Amido-m-toluylaldehyd und p-Amido-m-toluylaldehyd-o-sulfosäure aus a-Nitro-m-xylol ($NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4$) und dessen Monosulfosäure.

Nr. 87257. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 23. April 1895.

Durch Kuppelung von diazotirten Amidoammoniumbasen der allgemeinen Formel:



$$(\text{aromat. Radical})\ \text{II}<^{NH_2}_{N(Alk)_3X}$$

mit Aminen oder Phenolen gelangt man zu werthvollen basischen Azofarbstoffen; sie können auf tannirte Baumwolle gefärbt werden und zeigen nicht die Säureempfindlichkeit der gewöhnlichen basischen Azofarbstoffe.

Amidoammoniumbasen können auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Reduction von Nitroammoniumbasen oder Azoammoniumbasen oder auch durch Alkyliren von Diaminen, in denen eine Amidogruppe vor der Alkylirung, wie in den Acidyl-, Alkyliden- oder Azoderivaten, geschützt ist, und nachfolgende Regeneration jener Amidogruppe.

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Amidoammoniumbasen, nämlich m-Amidophenyltrimethylammonium, m-Amidodimethyläthylammonium, m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium, sind aus den entsprechenden Nitroderivaten durch Reduction gewonnen worden. Die Nitroderivate werden durch Alkyliren von aromatischen Nitrobasen, z. B. m-Nitranilin, m-Nitrodimethylanilin, m-Nitro-p-toluidin, oder auch durch Nitriren der aromatischen Ammoniumbasen, z. B. Phenyltrimethylammonium, erhalten.

Die Darstellung der verwendeten Amidoammoniumbasen erhellt aus dem folgenden Beispiel:

20 kg m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid (Städel, Ber. **19**, 1940) werden mit 50 Liter Wasser und 50 kg Salzsäure versetzt und allmälig 20 kg Zinkspäne eingetragen; die Reduction verläuft rasch und aus der Lösung scheidet sich bei genügender Concentration das Zinkdoppelsalz des m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorids aus.

Ganz in der gleichen Weise kann man die anderen vorgenannten Amidoammoniumbasen aus den entsprechenden Nitroverbindungen gewinnen.

Die Chloride und Bromide der Nitroammoniumbasen sind meist leicht krystallisirende Verbindungen. Die mineralsauren Salze der Amidoammoniumbasen sind in Wasser leicht löslich, ihre Zinkchlorid-

doppelsalze krystallisiren gut und können benutzt werden, um die Basen aus den Lösungen abzuscheiden.

Das Verfahren zur Gewinnung der neuen Farbstoffe geschieht nach folgenden Beispielen:

1. 1 kg Chlorzinkdoppelsalz oder die äquivalente Menge eines anderen Salzes des m-Amidophenyltrimethylammoniums wird in 10 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 0,7 kg concentrirter Salzsäure und 0,195 kg Nitrit diazotirt; die Diazolösung lässt man einfliessen in eine schwach essigsaure Suspension von β-Naphtol. Die gelbrothe Lösung scheidet auf Zusatz von Kochsalz oder Chlorzink den Farbstoff ab. Derselbe stellt getrocknet ein gelbrothes Pulver vor.

2. Mischt man die wie vorstehend hergestellte Diazolösung mit einer wässerigen Lösung von 0,31 kg Resorcin, so entsteht binnen kurzer Zeit ein Brei von rothgelben Kryställchen eines Monoazofarbstoffs.

3. Vermischt man die auf gleiche Weise hergestellte Diazolösung mit der halben Menge Resorcin und setzt Natriumacetat hinzu, so bildet sich ein primärer Disazofarbstoff, der aus der Lösung ausgesalzen werden kann. Getrocknet bildet er ein gelbbraunes Pulver.

4. Man mischt die Diazolösung aus 1 kg Zinkdoppelsalz mit einer wässerigen Lösung von 0,31 kg m-Phenylendiamin mit oder ohne Zusatz von Acetat. Auf Zusatz von Kochsalz oder Acetat scheidet sich der Farbstoff aus; er kann aus heissem Wasser krystallisirt werden.

	β-Naphtol	m-Phenylendiamin	Resorcin (Monoazofarbstoff)	Resorcin (primärer Disazofarbstoff)
m-Amidophenyltrimethylammonium, m-Amidophenyldimethyläthylammonium	Gelbrothes Pulver; löslich in Wasser mit rothgelber Farbe in conc. H_2SO_4 mit carminrother Farbe.	Gelbbraunes Pulver; löslich in Wasser mit braungelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelbbraun.	Gelbes krystallin. Pulver; löslich in Wasser mit reingelber Farbe; in conc. H_2SO_4 mit gelber Farbe.	Röthlichbraunes Pulver; löslich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelbbraun.
m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium	Mennigrothes Pulver; löslich in Wasser mit rothgelber Farbe; in conc. H_2SO_4 violettroth.	Braunes krystallin. Pulver; löslich in Wasser mit braungelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelbbraun.	Dunkelgelbes Pulver; löslich in Wasser mit reingelber Farbe; in conc. H_2SO_4 hellgelb.	Braunes Pulver; löslich in Wasser mit bläulichgelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelbbraun.

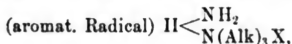
Verwendet man an Stelle der Salze des Amidophenyltrimethylammoniums an den vorstehenden Beispielen solche des m-Amidophenyldimethyläthylammoniums oder des m-Amido-p-methylphenyltrimethylammoniums, so erhält man Farbstoffe, die sich in ihren Eigenschaften sehr wenig von den vorbeschriebenen unterscheiden. Die erhaltenen Farbstoffe sind gelbe, rothgelbe oder braungelbe wasserlösliche Pulver.

die auf tanningebeizte Baumwolle mit gelber, rothgelber oder braungelber Farbe aufziehen.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe zusammengestellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatischen Amidoammoniumbasen von der allgemeinen Formel:



$$\text{(aromat. Radical) II} < \begin{matrix} NH_2 \\ N(Alk)_3X, \end{matrix}$$

darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen derselben mit Phenolen, Aminen oder deren Derivaten kuppelt.

2. Als Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens die Anwendung desselben auf

m-Amidophenyltrimethylammonium m-Amidophenyldimethyläthylammonium m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium	diazotirt und gekuppelt mit	β-Naphtol m-Phenylendiamin 1 Mol. Resorcin 1/2 Mol. Resorcin.

Nr. 87337. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenylazimidobenzol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 85388 vom 16. Januar 1895.

Vom 26. November 1895.

In der Patentschrift Nr. 85388 ist die Darstellung von neuen Diamidobasen beschrieben, die sich vom Azimidobenzol ableiten. Ausgehend vom 2.4-(a)-Dinitrodiphenylamin vom Schmelzpunkt 156° kann man durch folgeweise partielle Reduction, Azimidirung, Nitrirung und schliesslich vollständige Reduction eine neue Diamidobase vom Schmelzpunkt 153°, das Diamidophenylazimidobenzol, gewinnen.

Dieselbe Base kann man auf einem kürzeren Wege darstellen, wenn man als Ausgangsmaterial das zuerst von Nietzki und Ernst (Ber. 23, 1853) beschriebene, aus 2.4-(a)-Dinitrochlorbenzol und p-Amidoacetanilid dargestellte Dinitroacetylamidodiphenylamin vom Schmelzpunkt 238° benutzt. Unter den in der bereits genannten Patentschrift Nr. 85388 beschriebenen Bedingungen kann man in diesem Körper ebenfalls eine Nitrogruppe, und zwar gleichfalls die der Imidgruppe benachbarte, glatt reduciren und gelangt so zu einem Nitroamidoacetylamidodiphenylamin vom Schmelzpunkt 228°. Dasselbe stellt gelbrothe Schüppchen mit broncefarbigem Schimmer dar, die in Alkohol und Eisessig nur schwer löslich sind. Die Basicität dieses

Körpers ist noch geringer als die des Nitroamidodiphenylamins. Behandelt man das Product unter geeigneten Bedingungen mit salpetriger Säure, so entsteht glatt das entsprechende Nitroacetylamidophenylazimidobenzol. Der Körper stellt ein blassgelbes Pulver dar, das aus siedendem Eisessig, worin es nur sehr schwer löslich ist, als krystallinisches Pulver herausfällt. In siedendem Alkohol ist der Körper fast unlöslich; bei 250° war derselbe noch nicht geschmolzen.

Die Acetylgruppe dieses Körpers lässt sich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien abspalten, und man gelangt so zu dem entsprechenden Nitroamidophenylazimidobenzol. Dasselbe stellt, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, braunrothe glänzende Blättchen dar, die bei 212 bis 213° schmelzen. Seine Basicität ist gering. Mit starken Säuren bildet es zwar Salze, die aber leicht wieder dissociiren bei der Berührung mit Wasser. Es lässt sich leicht diazotiren und bildet eine tief gelb gefärbte, leicht lösliche Diazoverbindung. Beim Reduciren liefert das Nitroamidophenylazimidobenzol das Diamidophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkt 153° des Patentes Nr. 85388. Man kann die Abspaltung der Acetylgruppe und die Reduction der Nitrogruppe auch in einer Operation vornehmen, indem man das Nitroacetylamidophenylazimidobenzol z. B. mit Zinn und Salzsäure erwärmt. Man erhält dann beim Abkühlen das Zinndoppelsalz des Diamidophenylazimidobenzols und daraus nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat der Base vom Schmelzpunkt 153°.

Beispiele.

I. Reduction des Dinitroacetylamidodiphenylamins zu Nitroamidoacetylamidodiphenylamin.

316 Thle. fein gepulvertes und gesiebtes Dinitroacetylamidodiphenylamin werden bei 10° unter lebhaftem Rühren in 800 Thle. 95 proc. Alkohol eingetragen und auf einmal mit 1096 Thln. einer 38,3 proc. Schwefelnatriumlösung versetzt.

Die Reaction kommt ganz allmälig in Gang, wobei die Temperatur zuerst langsam und dann schneller steigt und alles mit tiefbrauner Farbe in Lösung geht. Bei ca. 55° erstarrt dann plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von flimmernden Krystallblättchen des Nitroamidoacetylamidodiphenylamins. Man fällt durch Zusatz von 1000 Thln. Wasser die Base vollends aus, filtrirt ab und wäscht aus. Die Ausbeute ist recht gut und das Product sogleich vollkommen rein.

II. Darstellung des Nitroacetylamidophenylazimidobenzols.

286 Thle. Nitroamidoacetylamidodiphenylamin werden mit circa 1000 Thln. Wasser zur feinen Paste vermahlen, mit einer Lösung von 70 Thln. Nitrit in ca. 400 Thln. Wasser versetzt. Diese Mischung lässt man unter guter Rührung bei 20 bis 25° in ein Gemisch von 300 Thln. 66 grädiger Schwefelsäure und 2000 Thln. Wasser einfliessen.

Die Bildung des Azimids vollendet sich in kurzer Zeit, wobei ein Farbenumschlag von Roth nach Gelb stattfindet. Man filtrirt das Azimid ab und wäscht es aus. Die Ausbeute ist völlig quantitativ.

III. Verseifung des Nitroacetylamidophenylazimidobenzols zum Nitroamidophenylazimidobenzol.

300 Thle. des nach II. dargestellten Azimids werden mit 3000 Thln. 20 proc. Salzsäure so lange am Rückflusskühler gekocht, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die von einigen Unreinigkeiten abfiltrirte Lösung wird mit Soda neutralisirt und das in rothgelben Flocken abgeschiedene Nitroamidophenylazimidobenzol durch Filtriren gewonnen und ausgewaschen. Man erhält nahezu die theoretische Menge.

IV. Reduction des Nitroacetylamidophenylazimidobenzols oder des Nitroamidophenylazimidobenzols zur Diamidobase.

300 Thle. Nitroacetylamidophenylazimidobenzol oder die entsprechende Menge Nitroamidophenylazimidobenzol werden in eine Lösung von 750 Thln. Zinnchlorür in 1000 Thln. concentrirter Salzsäure 33 Proc. in der Siedehitze nach und nach eingetragen mit der Vorsicht, dass man die jedesmal stattfindende heftige Reaction sich beruhigen lässt. Nach beendetem Eintragen erwärmt man noch einige Zeit unter Zusatz von Zinn und lässt dann die filtrirte Lösung erkalten.

Das bald in reichlicher Menge auskrystallisirende Zinndoppelsalz wird durch Absaugen gewonnen und in bekannter Weise entzinnt. Beim Eindampfen der entzinnten Lösung erhält man das Chlorhydrat des Diamidophenylazimidobenzols; Schmelzpunkt 153°.

Das Diamidophenylazimidobenzol dient zur Darstellung von direct ziehenden Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Die Darstellung des Diamidophenylazimidobenzols des Patentes Nr. 85388 aus dem Dinitroacetylamidodiphenylamin durch folgeweise partielle Reduction, Azimidirung, Verseifung und Reduction.

Nr. 87483. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes aus β-Naphtylamindisulfosäure und Salicylsäure.

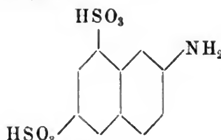
J. Levinstein u. Co. in Manchester.

Vom 7. October 1894.

Es ist bisher nicht gelungen, die natürlichen gelben, beizenziehenden Holzfarbstoffe, wie Kreuzbeere, Gelbholz u. s. w., durch Theerfarbstoffe zu verdrängen. Die bisher als Ersatz in Anwendung gekommenen beizenziehenden Theerfarbstoffe, wie z. B. Alizaringelb G, Alizaringelb GG u. s. w., müssen, da sie in Wasser nahezu unlöslich sind, in Pastenform in den Handel gebracht und angewendet werden, geben

dadurch besonders in der Baumwolldruckerei zu so vielerlei Missständen Veranlassung und bedingen ein derartig unsicheres Arbeiten, dass sie mit den natürlichen Farbstoffen nur in ganz untergeordnetem Maasse concurriren können.

Dagegen entsteht ein ungemein leicht löslicher Farbstoff, der auf Chrombeize ebenso walkecht und gegen Licht viel echter ist, wie die natürlichen Holzfarbstoffe, wenn man diazotirte β-Naphtylamindisulfosäure G von der Constitution



auf Salicylsäure einwirken lässt.

Die im Farbstoff enthaltenen zwei Sulfogruppen machen die freie Farbsäure so leicht löslich, dass letztere schon in 3 Thln. kalten Wassers vollständig gelöst bleibt, also gestattet, eine ca. 25 proc. Lösung herzustellen, während z. B. andere gelbfärbende Theerfarbstoffe, wie Alizaringelb GG, der Farbstoff aus m-Nitranilin und Salicylsäure, selbst im warmen Wasser praktisch unlöslich sind. Merkwürdigerweise wird die Walkechtheit der Chromfärbungen auf Wolle und besonders die Seifenechtheit der Baumwolldrucke des Farbstoffes durch die zwei Sulfosäuregruppen, ganz gegen alle Regel, nicht nur nicht nachtheilig beeinflusst, sondern, da der neue Farbstoff sogar walk- und lichtechter ist als der Farbstoff, welcher eine Sulfogruppe weniger enthält (aus β-Naphtylaminmonosulfosäure und Salicylsäure hergestellt, vergl. das franz. Patent Nr. 206755), so scheint die zweite Sulfogruppe seine Ueberlegenheit geradezu zu bedingen. Der wichtigste Vorzug des neuen Farbstoffs besteht eben darin, dass seine leichte Löslichkeit es gestattet, dass die für Baumwolldruck nöthigen, mit Verdickungen hergestellten Druckfarben den Farbstoff gelöst enthalten, genau wie z. B. bei Kreuzbeerextract, und dass sich somit der Farbstoff mit derselben Leichtigkeit egal fixirt wie die natürlichen Farbstoffe, und das Gewebe ebenso gut durchdringt. Die bisher bekannten gelben walkechten Theerfarbstoffe zeigen diese werthvollen Eigenschaften der Leichtlöslichkeit und des Durchdruckens nicht und ihre Verwendbarkeit ist in Folge dessen eine sehr begrenzte.

Im Gegensatz hierzu weist der neue Farbstoff, wie kein anderer Theerfarbstoff, alle nöthigen guten Eigenschaften der natürlichen Farbstoffe auf, und ist denselben in Bezug auf Lichtechtheit sogar weit überlegen, und da er ausserdem anstatt in der lästigen Pastenform in leicht löslicher Pulverform angewendet wird, so ist er der erste wirkliche Concurrent für Kreuzbeere, Gelbholzextract etc.

Zur Herstellung verfährt man z. B. wie folgt:

Die aus 303 Thln. β-Naphtylamindisulfosäure G wie üblich erhaltene Diazoverbindung trägt man in 166 Thle. Salicylsäure, welche in 84 Thln. NaOH von 100 Proc. und 1660 Thln. Wasser gelöst wird, unter gutem Rühren ein. Nach 24 Stunden ist die Combination beendigt. Zur Beschleunigung kann man das Gemisch auch bis auf 40 bis 50° C. erwärmen. Der Farbstoff wird durch Aussalzen mit Kochsalz abgeschieden und getrocknet.

Beispiel: 1,84 Gewthle. Diphenylin werden mit 5 Gewthln. Salzsäure 20° B. und 20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung bei 10 bis 15° C. mit einer Lösung von 1,38 Thln. Natriumnitrit vermischt. Die erhaltene Tetrazolösung giesst man in eine Lösung von 2,76 Thln. Salicylsäure in 30 Thln. Wasser und 7 Thln. Natronlauge 36° B. Nach eintägigem Stehen wird aufgekocht und der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Disazofarbstoffen gemäss dem durch Patent Nr. 31658 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort genannten Tetrazokörper die Tetrazoverbindung des Diphenylins mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure combinirt.

Nr. 87484. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 9. November 1894.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung echter, hauptsächlich zum Färben für Wolle geeigneter Disazofarbstoffe aus dem Mono-o-nitrobenzidin.

Von den aus diesem Benzidinderivate dargestellten Azofarbstoffen hat bloss der unter dem Namen „Anthracenroth“ bekannte Farbstoff des Patentes Nr. 72867 in der Wollfärberei Verwendung gefunden. Alle anderen Combinationen, von denen manche durch das französische Patent Nr. 203468 bekannt geworden sind, konnten weder als Baumwollfarbstoffe, noch als Wollfarbstoffe Verwendung finden, da sie zur vegetabilischen Faser eine ungenügende Verwandtschaft besitzen und als Wollfarbstoffe gegen die entsprechenden Combinationen der Monoamine keine Vortheile aufweisen (s. auch die Patentschrift Nr. 72867).

Es hat sich nun gezeigt, dass die aus dem Mono-o-nitrobenzidin mit β-Naphtol, Phenol oder Salicylsäure dargestellten unlöslichen bezw. sehr schwer löslichen Producte, die als solche für die Färberei ohne Bedeutung sind, durch nachträgliches Sulfiren in werthvolle rothe bis gelbe Farbstoffe übergeführt werden, die sich durch eine hervorragende Walk- und Lichtechtheit auszeichnen und diesbezüglich den echtesten Farbstoffen an die Seite zu stellen sind. So ist z. B. das aus Mono-

o-nitrobenzidin und 2 Mol. β-Naphtol dargestellte und nachträglich sulfirte Product ein absolut walkechter rother Farbstoff, welcher in Bezug auf Echtheit sich vortheilhaft von den mit Naphtolsulfosäuren dargestellten Farbstoffen unterscheidet.

Seine Walkechtheit ist gegenüber den Farbstoffen aus Mono-o-nitrobenzidin mit β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), Croceïnsäure, β-Naphtoldisulfosäure G, β-Naphtoldisulfosäure R eine bedeutend günstigere. Wird Wolle, die mit den letzteren Farbstoffen gefärbt ist, mit weissem Garn verflochten und in Wasser gelegt, so wird das Garn bereits nach einigen Tagen angefärbt, während mit den neuen Producten gefärbte Wolle nicht blutet und das damit verflochtene Garn tadellos weiss bleibt. Dieselben Unterschiede machen sich auch bei der Seifechtheit geltend, die Lichtechtheit ist bei dem neuen Producte günstiger. In Bezug auf Nuance sind die mit den Naphtolsulfosäuren dargestellten Farbstoffe mit Ausnahme des R-Salz-Farbstoffes, der schmutzig violett ist, wesentlich gelber als das neue Product.

Das als Ausgangsmaterial gewählte Mono-o-nitrobenzidin ist das Einwirkungsproduct von 1 Mol. Salpetersäure auf Benzidin in schwefelsaurer Lösung.

Beispiel I.

20 kg des aus Mono-o-nitrobenzidin mit 2 Mol. β-Naphtol dargestellten Farbstoffes werden in 200 kg Monohydrat eingerührt und nach einiger Zeit etwa eine bis zwei Stunden auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von essigsaurem Natrium sich klar auflöst. Man giesst alsdann die Sulfirungsmasse in 2000 kg Wasser, filtrirt die abgeschiedene schwer lösliche Sulfosäure und führt sie in bekannter Weise ins Natriumsalz über. Der Farbstoff wird heiss ausgesalzen. Er ist in warmem Wasser leicht löslich und färbt Wolle roth.

Werden nach dem Eintragen des Farbstoffes in Monohydrat 40 kg Oleum von 30 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt, und wird alsdann vier Stunden auf 50 bis 60° erwärmt, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure. Auch das Natronsalz derselben ist leicht löslich. Dieser Farbstoff färbt Wolle blaustichiger roth als der niedriger sulfirte.

Beispiel II.

20 kg des gemischten Farbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β-Naphtol werden in 150 kg Monohydrat eingerührt und nach erfolgter Lösung so lange auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine herausgenommene und mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von essigsaurem Natrium sich klar löst. Die Isolirung des Farbstoffes erfolgt wie bei Beispiel I. Der Farbstoff färbt Wolle gelbroth.

Gegenüber dem Farbstoff des Patentes Nr. 72867 unterscheidet sich das neue Product durch eine wesentlich gelbere Nuance und

bessere Löslichkeit. Die Lösung des Anthracenroth wird entsprechend seiner Eigenschaft als α-Naphtolfarbstoff durch Säuren und Alkalien bedeutend verändert, während bei vorliegendem Producte diese Veränderungen nur äusserst geringe sind. Anthracenroth ist ferner gegen Rostflecke viel empfindlicher als der neue Farbstoff.

Beispiel III.

20 kg des gemischten Farbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol werden in 100 kg Monohydrat eingerührt. Nach erfolgter Lösung setzt man 100 kg Oleum mit 30 Proc. SO_3 zu und lässt so lange bei gewöhnlicher Temperatur rühren, bis die auf Zusatz von Wasser abgeschiedene und filtrirte Sulfosäure sich in heissem Wasser löst. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei Beispiel I.

Wird nach dem Eintragen des unlöslichen Productes in Monohydrat ohne Zusatz von Oleum fünf Stunden auf 60° erwärmt, so bildet sich ein weniger sulfirtes Product, das wegen seiner Schwerlöslichkeit geringeres Interesse besitzt.

Die Nuancen der nach diesem Verfahren bisher dargestellten Farbstoffe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus der Tetrazoverbindung des Mono-o-nitrobenzidins mit	Nuance der schwer löslichen Sulfosäure auf Wolle	Nuance der leicht löslichen Sulfosäure auf Wolle
2 Mol. β-Naphtol	roth	roth (blaustichig)
2 Mol. Salicylsäure	gelb	gelb (grünstichig)
1 Mol. Salicylsäure 1 Mol. β-Naphtol	gelbroth	roth
1 Mol. Salicylsäure 1 Mol. Phenol	gelb	gelb

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Farbstoffe, welche durch Combination der Tetrazoverbindungen des Mono-o-nitrobenzidins a) mit 2 Mol. β-Naphtol, b) mit 2 Mol. Salicylsäure, c) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β-Naphtol und d) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol entstehen, durch Behandeln mit sulfirenden Mitteln in Sulfosäuren überführt.

Nr. 87583. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Trioxynaphtalinsulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. December 1893.

In der Patentschrift Nr. 80464 ist ein Verfahren zur Darstellung einer einheitlichen Trioxynaphtalinsulfosäure beschrieben, welches darin

besteht, dass man die durch Weitersulfiren von Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure erhältliche Naphtalintetrasulfosäure oder die durch Verschmelzen dieser Tetrasulfosäure mit Alkalien unter 200 bezw. 250° erhältlichen Säuren, die isomeren α-Naphtoltrisulfosäuren bezw. die isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren oder die Salze der genannten Säuren mit Alkalien bei Temperaturen über 260° verschmilzt.

Diese Trioxynaphtalinmonosulfosäure besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverbindung combiniren zu lassen.

Statt 2 Mol. einer Diazoverbindung kann man auf 1 Mol. der Trioxynaphtalinsulfosäure auch 2 Mol. einer Diazoazoverbindung oder 1 Mol. einer Tetrazoverbindung des Benzidins bezw. seiner Analogen oder 2 Mol. eines Zwischenproductes einwirken lassen, welches entsteht durch Kuppelung der Tetrazoverbindung des Benzidins bezw. seiner Analogen mit 1 Mol. eines Amins, Diamins, Phenols, Amidophenols, Amidophenoläthers der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. einer Sulfo- oder Carbonsäure eines dieser Derivate.

Man gelangt auf diese Weise zu sogenannten einfachen Polyazofarbstoffen aus der Trioxynaphtalinsulfosäure.

Da die Kuppelung der 2 Mol. aber nicht gleichzeitig erfolgt, sondern nach einander, so kann man auch zunächst nur 1 Mol. einer der genannten Diazo- bezw. Diazoazoverbindungen oder Zwischenproducte mit der Trioxynaphtalinsulfosäure combiniren und auf die erhaltenen Zwischenkörper nach deren Isolirung oder auch ohne sie abzuscheiden. sodann ein weiteres Molecül derselben Diazo- bezw. Diazoazoverbindung oder des gleichen Zwischenproductes einwirken lassen.

Aus dem gleichen Grunde ist man auch leicht im Stande, bei Verwendung zweier verschiedener Diazo- bezw. Diazoazoverbindungen oder Zwischenproducte sogenannte gemischte Combinationen darzustellen. Man kann solche gemischte Polyazofarbstoffe der Trioxynaphtalinsulfosäure ferner auch in der Weise erhalten, dass man 1 Mol. einer Diazoverbindung und 1 Mol. einer Diazoazoverbindung oder 1 Mol. einer Diazoverbindung und 1 Mol. eines Zwischenproductes oder 1 Mol. einer Diazoazoverbindung und 1 Mol. eines Zwischenproductes in beliebiger Reihenfolge zur Einwirkung gelangen lässt.

Die Kuppelung der genannten Verbindungen mit der Trioxynaphtalinsulfosäure geschieht zweckmässig in essigsaurer Lösung (bei Gegenwart von Natriumacetat).

Man gelangt auf diese Weise zu gelbrothen, violetten, braunen bis schwarzen, sehr wasch- und lichtechten Farbstoffen, die auf gebeizte und ungebeizte Wolle ziehen und sich, soweit Tetrazoverbindungen bezw. Zwischenproducte aus denselben oder Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen zur Verwendung gelangen, auch für ungebeizte Baumwolle verwenden lassen.

Zur Erläuterung des Verfahrens zur Darstellung dieser Farbstoffe mögen die folgenden Beispiele dienen:

Beispiel I.

Farbstoff aus Diazobenzol, Diazobenzolsulfosäure und Trioxynaphtalinsulfosäure.

Man diazotirt 10 kg Anilin mit 7 kg Natriumnitrit und 25 kg Salzsäure und lässt die so erhaltene Diazobenzollösung in eine durch Zusatz von Essigsäure sauer gehaltene Lösung von 30 kg saurem trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali und 20 kg essigsaurem Natron einfliessen. Der Zwischenkörper entsteht sofort und ist entweder gelöst oder als rothgelber Niederschlag ausgefallen. Nach Zusatz von 20 kg Diazosulfanilsäure lässt man das Gemisch zwölf Stunden stehen, worauf der fertige gemischte Farbstoff, der sich als dunkelbrauner Niederschlag abgesetzt hat, abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird.

Derselbe färbt Wolle in saurem Bade gelbbraun. Die Färbungen sind sehr licht- und waschecht.

Derselbe Farbstoff wird auch erhalten, wenn man die Trioxynaphtalinmonosulfosäure zunächst mit der diazotirten Sulfanilsäure und dann mit Diazobenzol zu gleichen Molecülen combinirt.

Ersetzt man in vorstehendem Beispiele die dort benutzten Diazoverbindungen durch andere von Aminen oder Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidocarbonsäuren oder Amidosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe derivirende Diazoproducte, wobei man zwei verschiedene oder zwei gleiche Diazoverbindungen zur Einwirkung gelangen lassen kann, so erhält man die analogen Farbstoffe, welche sämmtlich sehr wasch- und lichtechte Nuancen liefern.

In gleicher Weise lassen sich auch die übrigen oben angeführten Combinationen erhalten, man braucht nur an Stelle der Diazoverbindungen 2 Mol. der gleichen oder zweier verschiedener Diazoazoverbindungen oder Zwischenproducte zu verwenden oder zwei verschiedene der genannten, Diazogruppen enthaltenden Combinationen auf die Trioxynaphtalinsulfosäure einwirken zu lassen.

Bei Verwendung derjenigen Diazokörper, welche sich vom Benzidin und seinen Analogen oder von Dehydrothiotoluidin oder dessen Analogen ableiten, gelangt man, wie schon oben gesagt, zu Farbstoffen, die sich speciell noch zum Färben der nicht gebeizten Baumwollfaser eignen, da sie zu dieser eine sehr grosse Verwandtschaft besitzen.

In allen Fällen erhält man Farbstoffe, die nicht nur sehr waschechte, sondern auch sehr lichtechte Nuancen erzeugen.

Beispiel für die Darstellung eines gemischten, direct ziehenden Farbstoffes unter Verwendung von 1 Mol. einer Diazoverbindung und 1 Mol. eines Zwischenproductes.

Beispiel II.

Farbstoff aus Diazobenzol, dem Zwischenproducte aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Salicylsäure und Trioxynaphtalinsulfosäure.

Eine 10 kg Anilin entsprechende Lösung von Diazobenzol lässt man zu einer essigsauren Lösung von 30 kg saurem trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali und 20 kg essigsaurem Natron laufen, darauf fügt man das Zwischenproduct aus 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Darauf wird filtrirt und getrocknet.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle braun. Die Färbungen sind ausnehmend licht- und waschecht.

Die Darstellung des Farbstoffes lässt sich auch in umgekehrter Reihenfolge bewirken. Nach folgender Methode erfolgt die Farbstoffbildung am schnellsten.

Beispiel III.

Auf den Farbstoff aus 10 kg Anilin und 30 kg trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali lässt man die Tetrazoverbindung aus 18,4 kg Benzidin einwirken. Nach Bildung des Zwischenproductes trägt man dasselbe in eine Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in überschüssiger Natronlauge ein. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendet. Durch Zusatz von Essigsäure wird der Farbstoff gefällt. Derselbe wird in bekannter Weise isolirt und getrocknet.

Als Beispiel für die Verwendung von Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen möge noch das Folgende dienen.

Beispiel IV.

Farbstoff aus 2 Mol. Primulin + 1 Mol. Trioxynaphtalinsulfosäure.

Eine 7 kg Natriumnitrit entsprechende Menge Primulin (Natronsalz) wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in Wasser gemischt. Dieses mit Eis gekühlte Gemisch wird in 21 kg Salzsäure (21° B.) eingegossen; nach drei Stunden ist die Diazotirung fertig. Wird der Diazokörper in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 15 kg trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali $\left(C_{10}H_4<\begin{matrix}(OH)_3\\SO_3K\end{matrix}\right)$ eingerührt, so fängt die Bildung des Farbstoffes sofort an und ist nach 24 Stunden beendet. Derselbe wird filtrirt und getrocknet. Er färbt Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade und Wolle in saurem Bade braun.

In gleicher Weise erhält man auch die analogen einfachen Farbstoffe dieser Reihe durch Ersatz des Primulins durch die entsprechende Menge Primulinbasis bezw. Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-

xylidin oder Dehydrothio-φ-cumidin bezw. der Sulfosäuren der letztgenannten drei Thioproducte.

Zur Darstellung der gemischten Trioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffe mit Hülfe des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen verfährt man, wie weiter oben angegeben.

Im Nachfolgenden sind die Nuancen einiger der nach dem Verfahren des vorliegenden Patentes darstellbaren Farbstoffe angegeben.

Farbstoff aus:		Nuance:
2 Mol. Sulfanilsäure	+ 1 Mol. Trioxynaphtalinsulfosäure	gelbbraun bis braunroth
2 „ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure		violettbraun
1 „ Anilin und 1 Mol. Sulfanilsäure		gelbbraun
1 „ Anilin und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure		braun
1 „ Anilin und 1 Mol. Amidoazobenzolsulfosäure		braun
1 „ m-Nitranilin und 1 Mol. Sulfanilsäure		gelbbraun bis braunroth
2 „ Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure		violett
2 „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure		braun
1 „ Anilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure		braun
1 „ Anilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure		grau bis schwarz
1 „ Anilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure		grau bis schwarz
1 „ m-Nitranilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure		braun
1 „ Amidoazobenzol und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure		braun
2 „ Primulin		braun

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus der Trioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 80464, darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure an zwei in verschiedenen oder in demselben Molecüle haftende Azogruppen in essigsaurer Lösung kuppelt.

2. Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens zur Darstellung folgender Combinationen:

2 Mol. Sulfanilsäure	+ 1 Mol. Trioxynaphtalinsulfosäure
2 „ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	
1 „ Anilin und 1 Mol. Sulfanilsäure	
1 „ Anilin und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	
1 „ Anilin und 1 Mol. Amidoazobenzolsulfosäure	
1 „ m-Nitranilin und 1 Mol. Sulfanilsäure	

2 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure

2 „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 44797)

1 „ Anilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 44797)

1 „ Anilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure

1 „ Anilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure

1 „ Nitranilin und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 44797).

1 „ Amidoazobenzol und 1 Mol. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 44797).

2 „ Primulin

} + 1 Mol. Trioxynaphtalinsulfosäure.

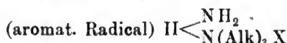
Nr. 87584. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 87257 vom 23. April 1895.

Vom 11. Juni 1895.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 87257, welches durch Kuppelung von Amidoammoniumbasen der allgemeinen Formel:



$$\text{(aromat. Radical) II}<\begin{matrix}NH_2\\ N(Alk)_3X\end{matrix}$$

mit Aminen oder Phenolen zu basischen Azofarben führt, sind noch weitere werthvolle Azofarbstoffe durch Vereinigung der nachgenannten Componenten dargestellt worden:

m-Amidophenyltrimethylammonium m-Amidophenyldimethyläthylammonium m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium p-Amidophenyltrimethylammonium	diazotirt und gekuppelt mit	$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin, m-Toluylendiamin,
p-Amidophenyltrimethylammonium	diazotirt und gekuppelt mit	β-Naphtol, m-Phenylendiamin, 1 oder $^1/_2$ Mol. Resorcin.

Das bisher noch nicht beschriebene p-Amidophenyltrimethylammonium kann man darstellen durch Umsetzung von Benzyliden-p-amidodimethylanilin mit Jodmethyl; das entstehende Jodmethylat bildet in Alkohol fast unlösliche weisse Blättchen; durch Säuren, z. B. Salzsäure, wird aus der Verbindung Benzaldehyd abgespalten; das entstehende

p-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet farblose Prismen; es vereinigt sich mit Chlorzink zu einem gut krystallisirenden Zinkdoppelsalz.

Die Darstellung der Azofarbstoffe aus der p-Amidophenyltrimethylammoniumbase erfolgt ebenso, wie es im Hauptpatente für die isomere Base beschrieben wurde; die Farbstoffe aus der p-Verbindung unterscheiden sich nicht merklich von den aus der m-Verbindung erhaltenen.

Die neuen Farbstoffe sind ebenfalls rothgelbe bis rothbraune wasserlösliche Pulver, die auf tanningebeizte Baumwolle in eben solchen Tönen färben.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften näher angegeben:

	m-Amidophenyl-trimethyl-ammonium	m-Amidophenyl-dimethyläthyl-ammonium	m-Amido-p-methylphenyl-trimethyl-ammonium	p-Amidophenyl-trimethyl-ammonium
$\beta_1 \beta_2$-Dioxy-naphtalin	Rothbraunes Pulver; löslich in Wasser mit brauner Farbe; in conc. H_2SO_4 violett.		Braunes Pulver; löslich in Wasser mit brauner Farbe; in conc. H_2SO_4 blau-violett.	Rothbraunes Pulver; löslich in Wasser mit brauner Farbe; in conc. H_2SO_4 gelbbraun.
m-Toluylen-diamin	Gelbbraunes Pulver; löslich in Wasser mit brauner Farbe; in conc. H_2SO_4 gelbbraun.		Braunes Pulver; kryst.; löslich in Wasser mit braungelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelb-braun.	Gelbbraunes Pulver; löslich in Wasser mit brauner Farbe; in conc. H_2SO_4 gelb-braun.

	β-Naphtol	Resorcin (Mono-azofarbstoff)	Resorcin (Dis-azofarbstoff)	m-Phenylen-diamin
p-Amidophenyl-trimethyl-ammonium	Gelbrothes Pulver; löslich in Wasser mit rothgelber Farbe; in conc. H_2SO_4 mit carminrother Farbe.	Gelbes kryst. Pulver; löslich in Wasser mit reingelber Farbe; in conc. H_2SO_4 mit gelber Farbe.	Röthlich braunes Pulver; löslich in Wasser mit bräunlich gelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelb-braun.	Gelbbraunes Pulver; löslich in Wasser mit braungelber Farbe; in conc. H_2SO_4 gelb-braun.

Patentanspruch: Ausführungsform des durch das Patent Nr. 87257 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatischen Amidoammoniumbasen durch Combination der diazotirten Basen m-Amidophenyltrimethylammonium, m-Amidophenyldimethyläthylammonium, m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium, p-Amidophenyltrimethylammonium mit $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin oder m-Toluylendiamin, sowie von p-Amidophenyltrimethylammonium mit β-Naphtol, m-Phenylendiamin, 1 oder $1/2$ Mol. Resorcin.

Nr. 87585. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumazofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 87257 vom 23. April 1895.

Vom 18. August 1895.

Das Verfahren des Hauptpatentes zur Darstellung von Ammoniumazofarbstoffen besteht darin, dass man Amidoammoniumbasen darstellt und dann diese diazotirt und mit Phenolen oder Aminen umsetzt.

Es hat sich nun gezeigt, dass man solche Ammoniumazofarbstoffe auch herstellen kann, indem man die Reihenfolge der Reactionen umkehrt und also die Amidoazofarbstoffe herstellt, die man nachher durch Umsetzung mit Alkylhalogenen in Ammoniumazofarbstoffe umwandelt. Man kann dies Verfahren anwenden, um Oxyazofarbstoffe, die eine Amidogruppe enthalten, in die entsprechenden Ammoniumazofarbstoffe umzuwandeln.

Beispiele.

1. p-Dimethylamidobenzolazo-β-naphtol, ein schwarzblaues, aus Toluol krystallisirbares, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Kuppelung von diazotirtem Dimethyl-p-phenylendiamin mit β-Naphtol herzustellen ist, wird mit Jodmethyl unter Druck auf 90 bis 100° erwärmt; die vorher dunkelblaue Masse wird so in ein orangegelbes wasserlösliches Product umgewandelt, welches das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes darstellt. Das demselben entsprechende Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich.

2. Durch Umsetzung des diazotirten Dimethyl-p-phenylendiamins mit Resorcin entsteht das p-Dimethylamidobenzol-azo-resorcin, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver; in Benzol gelöst und mit der entsprechenden Menge Jodmethyl gekocht, liefert es das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes, das, aus heissem Wasser krystallisirt, orangegelbe Krystalle vorstellt. Das entsprechende Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich.

Die beiden vorgenannten Farbstoffe färben die tanningebeizte Faser in orange bezw. gelben Tönen, die säureecht sind.

3. p-Diäthylamidobenzol-azo-$\beta_1 \beta_2$-dioxynaphtalin, ein schwarzes, blauglänzendes Pulver, das in Wasser, Alkalien, Säuren unlöslich ist und aus Alkohol oder Benzol krystallisirt werden kann, wurde dargestellt aus diazotirtem Diäthyl-p-phenylendiamin mit $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin; erwärmt man die Verbindung mit Jodmethyl unter Druck auf ca. 100°, so entsteht das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes, das, aus Wasser krystallisirt, violettbraun glänzende Krystalle bildet. Das aus demselben dargestellte Chlorid bildet ein braunes Pulver, das in heissem Wasser mit brauner Farbe löslich, in Alkohol dagegen unlöslich ist; der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle echt gelbbraun.

Die so dargestellten Ammoniumazofarbstoffe sind identisch mit denjenigen, die man durch Kuppelung der betreffenden diazotirten Amidoammoniumbasen erhalten kann; es sind also die Alkylirungsproducte aus:

Dimethylamidobenzol-p-azo-β-naphtol, Dimethylamidobenzol-p-azo-resorcin, Dimethylamidobenzol-p-azo-$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin	identisch mit den Kuppelungsproducten aus dem diazotirten p-Amidotrimethyl-phenylammonium	mit β-Naphtol, „ Resorcin, „ $\beta_1\beta_2$-Dioxy-naphtalin.

Es ergiebt sich dies einerseits theoretisch als nothwendige Folge der beiden Verfahren, die zu den fraglichen Farbstoffen führen, denn die Constitution der Kuppelungsproducte aus der diazotirten Amidoammoniumbase kann nicht fraglich sein und die Alkylirung der Amidooxyazofarbstoffe kann unter den gewählten Reactionsbedingungen nicht wohl anders erfolgen als am Stickstoff, es muss also durch dieselbe die Bildung von Ammoniumazofarbstoffen herbeigeführt werden. Andererseits ergiebt sich die Identität der nach beiden Verfahren dargestellten Farbstoffe auch aus der Uebereinstimmung der Eigenschaften, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

	Farbstoff und Darstellung	Eigenschaften	Lösung in H_2O	Lösung in H_2SO_4	Ausfärbung auf tannirter Baumwolle	
	Chlorzinkdoppelsalze:					
I.	a) Aus Dimethylamidobenzol-p-azo-β-naphtol durch Jodmethyl-Umsetzung.	Orangerothe goldglänzende Nadeln	Orangegelb	Carmoisinroth	Orange	Eigenschaften in Bezug auf Nuance, Echtheit etc. völlig identisch.
	b) Aus diazot. p-Amidotrimethylphenylammoniumchlorid + β-Naphtol.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	
II.	a) Aus Dimethylamidobenzolazoresorcin durch Jodmethyl-Umsetzung.	Gelbbraunes Pulver langs. kryst. gelbe Nadeln	Dunkelgelb bis gelbbraun	Dunkelgelb	Gelbbräunlich	Wie bei I.
	b) Aus diazot. p-Amidotrimethylphenylammoniumchlorid + Resorcin.	Gelbbraunes Pulver oder gelbe Nadeln	Dunkelgelb oder gelbbraun	desgl.	desgl.	
III.	a) Aus Dimethylamidobenzol-p-azo-$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin.	Dunkel braunrothes Pulver	Braun	Rothviolett	Rothbraun	Wie bei I.
	b) Aus diazot. p-Amidotrimethylphenylammoniumchlorid + $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	

Patentansprüche:

1. Abänderung des in der Patentschrift Nr. 87257 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Ammoniumazofarbstoffen, darin bestehend, dass man, statt diazotirte Amidoammoniumbasen mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln, hier Amidoazofarbstoffe durch Anlagerung von Alkylhalogen in den entsprechenden Ammoniumazofarbstoff überführt.
2. Anwendung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens auf die Methylirung von p-Dimethylamidobenzolazo-β-naphtol, p-Dimethylamidobenzolazoresorcin und p-Diäthylamidobenzolazo-$\beta_1\beta_2$-dioxynaphtalin.

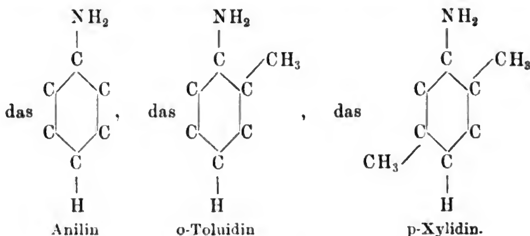
Nr. 87615. Cl. 12. Verfahren zur Trennung von Gemengen primärer aromatischer Basen mittelst Formaldehyds.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 5. September 1895.

Nach ihrem Verhalten gegenüber Formaldehyd kann man die homologen Basen der Anilinreihe in zwei Gruppen theilen:

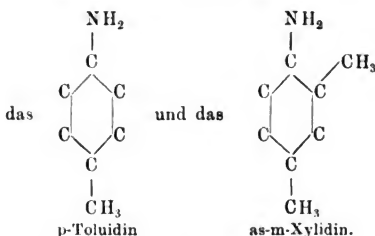
1. Solche, deren Benzolkern ein in der Para-Stellung zur Amidogruppe stehendes, unbesetztes (d. h. wasserstofftragendes) Kohlenstoffatom besitzt. Von den technisch wichtigen Basen gehören hierher



Anilin, o-Toluidin, p-Xylidin.

Die Basen dieser Gruppe sind gemäss den Angaben in den Patentschriften Nr. 53937 und Nr. 55565 befähigt, mit Formaldehyd zu Diamidodiphenylmethanbasen zusammenzutreten.

2. Solche, deren Benzolkern ein in der Para-Stellung zur Amidogruppe stehendes, besetztes (für gewöhnlich methyltragendes) Kohlenstoffatom besitzt. Hierher gehören von technisch wichtigen Basen



Die Basen dieser zweiten Gruppe vereinigen sich nun, wie sich gezeigt hat, weit schwieriger mit Formaldehyd, als die Basen der oben erwähnten ersten Gruppe unter den gleichen Verhältnissen, und die Basen der zweiten Gruppe vereinigen sich im Gemenge mit solchen der ersten Gruppe überhaupt nicht mit Formaldehyd, so lange noch Basen der ersten Gruppe vorhanden sind.

Diese Thatsache gestattet eine technisch werthvolle, absolut quantitative Trennung derartiger Basengemenge.

Beispiele.

A. Trennung von o- und p-Toluidin.

100 kg eines Gemenges von 60 Proc. o-Toluidin und 40 Proc. p-Toluidin (welches etwa dem technischen Rohtoluidin entspricht) werden in der erforderlichen Menge Salzsäure und etwa 300 bis 400 Liter Wasser aufgelöst, hierauf fügt man 21 kg Formaldehyd von 40 Proc. hinzu und erhitzt einige Stunden auf 70 bis 100°. Nun wird mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es destillirt reines p-Toluidin, während Diamidodi-o-tolylmethan (Schmelzp. 149°) zurückbleibt.

B. Trennung von p-Xylidin und as-m-Xylidin.

100 kg eines Gemenges von 60 Proc. as-m-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) und 40 Proc. p-Xylidin (wie es etwa dem technischen Rohxylidin entspricht) werden in der erforderlichen Menge Salzsäure und 300 bis 400 Liter Wasser gelöst, hierauf werden 12,4 kg Formaldehyd (40 Proc.) hinzugefügt und einige Stunden auf 70 bis 100° erwärmt. Die Weiterverarbeitung erfolgt genau wie im ersten Beispiel; man erhält einerseits Diamidodi-p-xylylmethan (Schmelzp. 140 bis 141°) und andererseits reines as-m-Xylidin.

Ebenso kann man verfahren, wenn es sich um die Trennung von Gemengen der Basen oben erwähnter Gruppen handelt, z. B. um die Trennung von Anilin und p-Toluidin, Anilin und as-m-Xylidin, o-Toluidin und as-m-Xylidin, p-Xylidin und p-Toluidin.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung von Gemengen primärer aromatischer Basen der Anilinreihe mittelst Formaldehyds, darin bestehend,

dass man den Formaldehyd in einer der vorhandenen, ein Methanderivat gebenden Base entsprechenden Menge auf die wässerige Lösung der salzsauren Basen in der Wärme einwirken lässt und die so entstehende Methanbase von dem durch Formaldehyd nicht veränderten Antheil des Basengemenges durch Destillation mit Wasserdampf trennt.

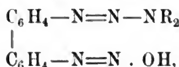
2. Die besondere Ausführungsform des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens mit folgenden Basen: Anilin, o-Toluidin, p-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$), p-Toluidin, as-m-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$).

Nr. 87616. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollazofarbstoffen, welche als Componente ein secundäres Amin der Fettreihe enthalten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. April 1894.

In der Patentschrift Nr. 79727 ist unter dem allgemeinen Namen „Tetrazodiphenyldialkylamid" eine neue Classe fettaromatischer Diazokörper beschrieben; denselben kommt die allgemeine Formel zu:



$$\begin{array}{l} C_6H_4—N{=}N—NR_2 \\ | \\ C_6H_4—N{=}N\ .\ OH, \end{array}$$

worin R eine fette Gruppe — Methyl oder Aethyl — bedeutet.

Bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes wurde gefunden, dass diese Tetrazodiphenyldialkylamide die Fähigkeit besitzen, sich mit den Sulfosäuren aromatischer Amine, Phenole und Amidophenole zu Azofarbstoffen zu verbinden, welche die ungebeizte Baumwollfaser im alkalischen Bade seif- und lichtecht färben.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe verfährt man beispielsweise folgendermaassen:

Darstellung eines rothen Farbstoffes aus Tetrazodiphenyldiäthylamid + 1 Mol. Naphthionsäure.

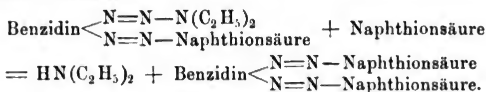
9,2 kg Benzidin (1 Mol.) werden in 22 kg Salzsäure 22° B. (4 Mol.) und 250 bis 300 Liter Wasser gelöst. In bekannter Weise wird unter Eiskühlung mit 7 kg Nitrit (2 Mol.), gelöst in wenig Wasser, diazotirt. Nach vollzogener Diazotirung werden 5,5 kg salzsaures Diäthylamin (1 Mol.), gelöst in etwa 15 Liter Wasser, hinzugefügt.

Nach sorgfältiger Mischung beider Lösungen lässt man das Gemenge in eine Lösung von 10 kg Soda einfliessen. Es entsteht das in der Patentschrift Nr. 79727 beschriebene Tetrazodiphenyldiäthylamid, welches sich zum Theil als orangegelber Niederschlag abscheidet, zum

Theil gelöst bleibt. Nach vollzogener Vereinigung lässt man das Reactionsgemisch in eine Lösung von 12,5 kg Naphthionat (1 Mol.) einfliessen.

Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet; der neue Farbstoff scheidet sich als rother, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag aus. Er wird filtrirt, dann zum Zwecke der Reinigung nochmals in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Kochsalz gefällt und der nunmehr reine Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet.

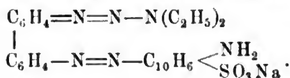
Bei der Darstellung des Farbstoffes ist ein Ueberschuss von Naphthionsäure zu vermeiden, da der fertige Farbstoff sich mit einem zweiten Molecül der letzteren in der Wärme nach folgender Gleichung von „Congoroth" umsetzt:



$$\text{Benzidin}<^{N=N-N(C_2H_5)_2}_{N=N-\text{Naphthionsäure}} + \text{Naphthionsäure}$$
$$= HN(C_2H_5)_2 + \text{Benzidin}<^{N=N-\text{Naphthionsäure}}_{N=N-\text{Naphthionsäure}}.$$

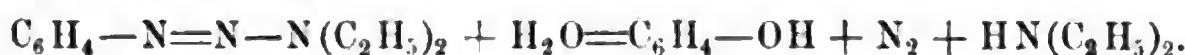
Der neue Farbstoff löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht mit rothgelber Farbe; Essigsäure und verdünnte Mineralsäure erzeugen in der Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Rothbraun umschlägt.

Dem Farbstoff kommt die nachstehende Constitutionsformel zu:



$$\begin{array}{l} C_6H_4=N=N-N(C_2H_5)_2 \\ | \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_6<^{NH_2}_{SO_3Na}. \end{array}$$

Dieser Formel entsprechend ist auch sein chemisches Verhalten. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt die fettaromatische Diazoamidogruppe in der bekannten Weise in N_2, Phenol und Amin:



$$C_6H_4-N=N-N(C_2H_5)_2 + H_2O = C_6H_4-OH + N_2 + HN(C_2H_5)_2.$$

Ersetzt man in obigem Beispiele

1. das Benzidin durch Tolidin oder Dianisidin,
2. das Diäthylamin durch Dimethylamin,
3. die Naphthionsäure durch andere Naphtylamin- bezw. durch Naphtol- oder Amidonaphtolsulfosäuren,

so gelangt man zu einer Reihe von Farbstoffen, welche alle in ihrem chemischen Verhalten mit dem beschriebenen im Wesentlichen übereinstimmen und ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade roth, violett, blau bis schwarzblau färben.

Umstehend sind die bisher dargestellten Farbstoffe dieser Classe nebst ihren charakteristischen Eigenschaften zusammengestellt.

Sämmtliche Farbstoffe zerfallen beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Stickstoffentwickelung im Sinne der oben gegebenen Gleichung.

Tetrazo-verbindung	Combinirt mit	Löst sich in Wasser	Verdünnte Mineralsäuren erzeugen in der wässerigen Lösung	Färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade
Tetrazodiphenyl	1 Mol. Dimethylamin 1 „ Naphthionsäure	sehr schwer; rothgelb	rothbraunen Niederschlag	roth
	1 „ Diäthylamin 1 „ Naphthionsäure	kalt wenig; warm leicht; rothgelb	„	„
	1 „ Dimethylamin 1 „ $\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	warm ziemlich leicht; violettroth	violettbraunen Niederschlag	violettroth
	1 „ Diäthylamin 1 „ $\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	warm leicht; violett	„	„
	1 „ Dimethylamin 1 „ Amidonaphtol-sulfosäure G	kalt schwer; warm leicht; rothviolett	blauen Niederschlag	dunkel rothviolett
	1 „ Diäthylamin 1 „ Amidonaphtol-sulfosäure G	„	„	„
Tetrazoditolyl	1 „ Dimethylamin 1 „ Naphthionsäure	sehr schwer; rothgelb	braunvioletten Niederschlag	roth
	1 „ Diäthylamin 1 „ Naphthionsäure	kalt schwer; heiss leicht; rothgelb	„	„
	1 „ Dimethylamin 1 „ $\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	violett	„	rothviolett
	1 „ Diäthylamin 1 „ $\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	„	„	„
	1 „ Dimethylamin 1 „ Amidonaphtol-sulfosäure G	rothviolett	rothvioletten Niederschlag	schwarz-blau
	1 „ Diäthylamin 1 „ Amidonaphtol-sulfosäure G	„	„	„
Tetrazodianisol (aus Dianisidin)	1 „ Dimethylamin 1 „ Naphthionsäure	roth	violetten Niederschlag	blauroth
	1 „ Diäthylamin 1 „ Naphthionsäure	„	„	„
	1 „ Dimethylamin 1 „ $\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	violettblau	violettrothen Niederschlag	blau
	1 „ Diäthylamin 1 „ $\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	„	„	„
	1 „ Dimethylamin 1 „ Amidonaphtol-sulfosäure G	blauviolett	violetten Niederschlag	schwarz-blau
	1 „ Dimethylamin 1 „ Amidonaphtol-sulfosäure G	„	„	„

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die aus gleichen Molecülen Tetrazodiphenyl oder dessen Homologen oder Tetrazodiphenoläther und einem secundären Amin der Fettreihe entstehenden Tetrazodiphenyldialkylamide mit 1 Mol. einer Naphtylamin-, Naphtol- oder Amidonaphtolsulfosäure combinirt.
2. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die nachfolgenden Combinationen:

1 Mol.	Tetrazodiphenyl	+ 1	Mol.	Dimethylamin + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 "	"	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure,
1 "	"	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G,
1 "	Tetrazoditolyl	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 "	"	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure G,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure G,
1 "	"	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G,
1 "	Tetrazodianisol (aus Dianisidin)	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 "	"	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure,
1 "	"	+ 1	"	Dimethylamin + 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G,
1 "	"	+ 1	"	Diäthylamin + 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G.

Nr. 87617. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rothvioletter Azofarbstoffe.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Erster Zusatz zum Patente Nr. 86071 vom 25. März 1894.

Vom 22. Mai 1894.

Verwendet man im Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der dort zunächst genannten Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure und combinirt dieselben mit Dinitranilin, so entstehen Farbstoffe, welche demjenigen aus der Diäthylverbindung ausserordentlich ähnlich sind und sich durch die gleichen Vorzüge vor den seither aus Dinitranilin dargestellten Farbstoffen auszeichnen.

Die Darstellungsweise dieser Farbstoffe schliesst sich eng an das im Hauptpatente gegebene Beispiel an; man verwendet lediglich an Stelle der dort gegebenen Gewichtsmenge Diäthylmetanilsäure die äquivalenten Mengen der anderen oben genannten Verbindungen.

Die Eigenschaften dieser Farbstoffe und ihrer Nuancen auf Wolle und Seide giebt nachstehende Tabelle.

Farbstoff aus:		Aussehen des Farbstoffs	Löst sich in Wasser	Auf Zusatz von HCl zur wässerigen Lösung	Auf Zusatz von Natronhydrat zur wässerigen Lösung	In concentrirter Schwefelsäure	Färbt Wolle und Seide
m-Dinitranilin	+ Dimethyl-m-amidobenzolsulfosäure	schwarzes grünglänzendes Pulver	kalt schwer, heiss leicht mit violetter Farbe	lebhaft roth	blauer Niederschlag	bläulichroth	roth-violett
	+ Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure	dunkel violettbraun. Pulver	mit schmutzig braunrother Farbe	schmutzig blaurother Niederschlag	keine Veränderung	roth	roth-violett

Patentanspruch: Diejenige Ausführungsform des durch den Anspruch 1. des Hauptpatentes geschützten Verfahrens, nach welcher diazotirtes Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) mit Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt wird.

Nr. 87618. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 86071 vom 25. März 1894.

Vom 22. Mai 1894.

Das Verfahren des Hauptpatentes kann in der Weise abgeändert werden, dass an Stelle des daselbst verwendeten Dinitranilins (NH_2

$: NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) das homologe Dinitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 167° zur Anwendung gelangt.

Das Verfahren zur Darstellung der hieraus erhältlichen Combinationen mit den alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren ist das gleiche wie dasjenige des Hauptpatentes. Man ersetzt lediglich in dem daselbst gegebenen Beispiel das Dinitranilin durch die äquivalente Menge Dinitrotoluidin und eventuell noch die Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure durch die äquivalenten Gewichtsmengen der Dimethyl- bezw. Aethylbenzylmetanilsäure. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen die gleichen Vorzüge vor den seither bekannten Farbstoffen analoger Zusammensetzung wie die Farbstoffe des Hauptpatentes.

Ihre Eigenschaften und diejenigen ihrer Nuancen auf Wolle und Seide giebt nachstehende Tabelle:

Farbstoff aus:	Aussehen des Farbstoffs	Löst sich in Wasser	Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung	Auf Zusatz von Natronhydrat zur wässerigen Lösung	In concentrirter Schwefelsäure	Färbt Wolle und Seide
Dinitro-p-toluidin + Dimethyl-m-amidobenzolsulfosäure	dunkles, grünglänzendes Pulver	kalt unvollkommen, heiss leicht bräunlich orangefarben	heller, bläulichroth	bläulichrother Niederschlag	blauroth	gelblichroth
+ Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure	dunkelbraunes, schwach grünglänzendes Pulver	leicht orangefarben	desgl.	desgl.	desgl.	roth
+ Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure	rothbraunes Pulver	desgl.	hellgelbrothe Färbung und gelber Niederschlag	orangefarbener Niederschlag	bräunlichroth	gelbroth

Patentansprüche:

1. Die Abänderung des durch das Patent Nr. 86071 und das Zusatzpatent Nr. 87617 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man das daselbst verwendete Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) durch das homologe Dinitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 167° ersetzt.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, nach welcher Dinitro-p-toluidin mit Diäthyl-, Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt werden.

Nr. 87619. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung violetter Azofarbstoffe.

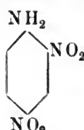
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 86071 vom 25. März 1894.

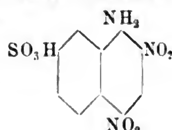
Vom 22. Mai 1894.

Nach den im Hauptpatente und in den Zusatzpatenten vom 22. Mai 1894 niedergelegten Erfahrungen entstehen durch Combination von Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) und dem Homologen Dinitro-p-toluidin mit alkylirten Metanilsäuren Azofarbstoffe von besonders werthvollen Eigenschaften.

Es hat sich nun gezeigt, dass dieses Resultat nicht wesentlich verändert wird, wenn man an Stelle des Benzolderivates Dinitranilin:



ein correspondirendes Naphtalinderivat, das ihm in der Constitution völlig entsprechende $\beta_1 \alpha_2$-Dinitro-α_1-naphtylamin, und zwar in Form seiner leicht zugänglichen β_4-Sulfosäure:



zur Anwendung bringt.

Die hieraus durch Combination mit den alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren entstehenden Farbstoffe sind den Farbstoffen des Hauptpatentes in ihrer violetten Nuance und ihren wesentlichen Eigenschaften völlig analog und zeichnen sich durch die gleichen Vorzüge vor den seither aus Dinitranilin dargestellten Farbstoffen aus.

	Farbstoff aus:	Aussehen des Farbstoffs	Löst sich in Wasser	Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung	Auf Zusatz von Natronhydrat zur wässerigen Lösung	In concentrirter Schwefelsäure	Färb- Wol- und Seid-
Dinitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure	+ Dimethyl-m-amidobenzolsulfosäure	schwarzes, schwach grünglänzendes Pulver	leicht löslich mit lebhaft rothvioletter Farbe	bläulichroth	keine Veränderung	bläulichroth	violet
	+ Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure	dunkles, grünglänzendes Pulver	leicht mit lebhaft blauvioletter Farbe	schwache, schmutzig weinrothe Färbung	desgl.	gelbroth	blauviol
	+ Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure	desgl.	leicht mit rothvioletter Farbe	violettschwarze Fällung	desgl.	röthlichbraun	röthlichviole

Die genannte Dinitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure wird durch Nitriren der Acetyl-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure in concentrirter Schwefelsäure mit 2 Mol. Salpetersäure bei 0 bis 5° und Verseifen der

gebildeten dinitrirten Acetylverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Ihr in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe lösliches Natronsalz krystallisirt aus heisser verdünnter Kochsalzlösung in braunen Nadeln; ihre Diazoverbindung ist leicht löslich. Die Darstellung der Farbstoffe aus dieser Verbindung ist die gleiche, wie im Hauptpatent beschrieben; man verwendet einfach an Stelle der dort angegebenen Gewichtsmenge Dinitranilin die äquivalente Menge Dinitronaphtylaminsulfosäure.

Die Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe und ihrer Nuancen auf Wolle und Seide giebt nebenstehende Tabelle.

Patentanspruch: Diejenige Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes, welche darin besteht, dass man an Stelle von Dinitranilin die ihm hinsichtlich der Stellung der Amido- und der beiden Nitrogruppen entsprechende $\beta_1 \alpha_2$-Dinitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure zur Anwendung bringt und diese mit Diäthyl-, Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt.

Nr. 87934. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 6. September 1895.

Durch das Patent Nr. 53937 ist ein Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan geschützt, darin bestehend, dass man Anhydroformaldehydanilin in Anilinlösung mit salzsaurem Anilin auf höhere Temperatur erwärmt.

Beim weiteren Studium der Diphenylmethanbasen wurde gefunden, dass die Bildung des Diamidodiphenylmethans den Endpunkt der Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf das Anhydroformaldehydanilin bildet, während als Zwischen- oder Durchgangsproduct p-Amidobenzylanilin entsteht, welches unter gewissen Bedingungen leicht gefasst und isolirt werden kann.

Lässt man nämlich das Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin in der Kälte auf Anhydroformaldehydanilin einwirken, oder, mit anderen Worten, lässt man Formaldehyd in der Kälte auf ein Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin einwirken, so entsteht glatt p-Amidobenzylanilin.

Nach dem Verfahren des erloschenen Patentes Nr. 56908 wurde das p-Amidobenzylanilin durch Reduction des Nitrobenzylanilins zu erhalten gesucht; in dem gleichfalls erloschenen Patente Nr. 55848 ist die Darstellung von Diamidodiphenylmethan aus Amidobenzylanilin beschrieben.

Zur Darstellung der Basis verfährt man z. B. in folgender Weise:

In einem geräumigen Scheidetrichter werden 550 kg Anilin mit 75 kg Formaldehyd (40 Proc.) vermischt; die Masse erwärmt sich als-

bald beträchtlich und trübt sich durch Wasserabscheidung. Nach 24 bis 48 Stunden zieht man das Oel, welches eine Lösung von Anhydroformaldehydanilin in Anilin darstellt, von dem Wasser ab, bringt es in einen mit Rührwerk versehenen Kessel und trägt nun unter beständigem Rühren langsam 275 kg gepulvertes salzsaures Anilin ein. Hierbei sorgt man durch entsprechende Kühlung dafür, dass die Temperatur des Gemenges + 15° C. nicht wesentlich übersteigt. Die Masse färbt sich schwach gelblich, wird allmälig zähflüssig und erstarrt endlich zu einem Krystallbrei. Man trägt dieselbe nun in überschüssige verdünnte Natronlauge, zieht das ausgeschiedene Oel ab und destillirt im Wasserdampfstrom. Das unverbrauchte Anilin destillirt ab, während p-Amidobenzylanilin zurückbleibt.

Das p-Amidobenzylanilin stellt ein zähflüssiges Oel dar, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nicht unzersetzt destillirbar und bisher nicht krystallisirbar. Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin, ja schon mit verdünnter Salzsäure lagert es sich in Diamidodiphenylmethan um.

Eine verdünnte Lösung von p-Amidobenzylanilin in Salzsäure, zweckmässig mit etwas Aether überschichtet, zeigt auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung eine rein grüne Färbung.

Das p-Amidobenzylanilin findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, sowie von Farbstoffen aus der Gruppe des Thiochromogens.

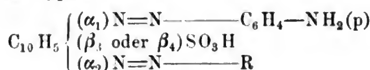
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin, darin bestehend, dass man salzsaures Anilin in der Kälte auf eine Lösung von Anhydroformaldehydanilin in Anilin einwirken lässt.

Nr. 87973. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, welche $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure enthalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 11. August 1892.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung gewisser durch die Gegenwart der $\alpha_1\beta_3$- bezw. $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure einerseits und p-Phenylendiamin andererseits charakterisirter Trisazofarbstoffe, welche durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, Wolle und Baumwolle gleichmässig in einem Bade anzufärben, und eine hervorragende Lichtechtheit besitzen. Das Herstellungsverfahren besteht darin, dass man die Azokörper vom Typus



$$C_{10}H_5 \begin{cases} (\alpha_1)N{=}N{-}{-}{-}C_6H_4{-}NH_2(p) \\ (\beta_3 \text{ oder } \beta_4)SO_3H \\ (\alpha_2)N{=}N{-}{-}{-}R \end{cases}$$

(wo R den Rest eines Phenols bedeutet) diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt. Körper von obiger Zusammensetzung werden erhalten, indem Acet-p-phenylendiamin mit $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, dann weiter diazotirt, mit einem Phenol (R) gemäss dem Patente Nr. 83572 bezw. Nr. 84460 verbunden und hierauf die Acetylgruppe verseift wird. (Statt des Acet-p-phenylendiamins kann auch das p-Nitranilin verwendet werden. An Stelle der Verseifung tritt dann eine Reduction mit Schwefelalkalien.)

Von den in der englischen Patentschrift Nr. 16484/87 beschriebenen Combinationen unterscheiden sich die neuen Farbstoffe zunächst durch die Gegenwart des sulfirten Naphtylamins in Mittelstellung, die denselben die Affinität zur Wollfaser und damit den Charakter sogenannter Halbwollfarbstoffe verleiht. Ausserdem aber ist im vorliegenden Falle die Benutzung der γ-Amidonaphtolsulfosäure als Endcomponente von ausschlaggebendem Einfluss auf die Lichtechtheit und die chemischen Eigenschaften (wie z. B. Diazotirbarkeit der Producte).

Die Farbstoffe des französischen Patentes Nr. 219424 enthalten zwar auch, wie die hier beschriebenen, die Cleve'schen Naphtylaminsulfosäuren in Mittelstellung, zeigen jedoch keine Affinität zur Baumwollfaser und sind als Disazofarbstoffe in ihrem ganzen Bau von den neuen Trisazocombinationen verschieden.

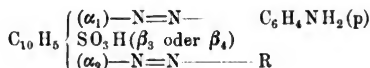
Beispiel: 15 kg Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 25 kg $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, nach vollendeter Farbstoffbildung wird angesäuert und mit 7 kg Nitrit diazotirt. Die rothbraun gefärbte Diazoazoverbindung wird in eine Lösung von 25 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird ein Ueberschuss von Natronhydrat hinzugegeben und einige Zeit zum Kochen erhitzt. Man erhält hierbei eine Lösung der p-Amidobenzol-azo-α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure-azo-α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure. Wird nun die erkaltete Lösung angesäuert und mit 7 kg Nitrit versetzt, so wird eine Diazoverbindung jenes Körpers gebildet. Die Bildung ist nach ca. einer Stunde beendet. Man trägt dann den Diazokörper in die alkalische Lösung von 27 kg $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ) ein. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er wird durch Kochsalz vollständig abgeschieden. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

In analoger Weise werden die folgenden Combinationen erhalten:

p-Amidobenzol-azo-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1\beta_3$ oder $\alpha_1\beta_4$)-azo-:	diazotirt und combinirt mit γ-Amidonaphtolsulfosäure färbt ungebeizte Baumwolle
Phenol	schwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	schwarzblau
β-Naphtoldisulfosäure R	graublau
$\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure	grünschwarz
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure	grünschwarz

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, welche $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, gemäss den durch die Patente Nr. 83472 und Nr. 84460 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass Azokörper vom Typus



$$C_{10}H_5\begin{cases}(\alpha_1)\text{—N=N—} \qquad C_6H_4NH_2(p)\\ SO_3H(\beta_3 \text{ oder } \beta_4)\\ (\alpha_2)\text{—N=N————} R\end{cases}$$

(wo R ein Phenol bedeutet) diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt werden.

2. Die besonderen Anwendungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass der Farbstoff, aus Acet-p-phenylendiamin und $\alpha_1\beta_3$- bezw. $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure diazotirt, mit Phenol, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, $\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure combinirt, dann verseift, wieder diazotirt und mit $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ) gemäss Patent Nr. 55648 combinirt wird.

Nr. 87976. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 84893 vom 27. März 1895.

Vom 21. Juni 1895.

In der Patentschrift Nr. 84893 ist ein neues und eigenartiges Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe beschrieben, welches auf der oxydativen Verkettung je zweier Molecüle eines einfachen, sich von Anilin etc. ableitenden Azofarbstoffes beruht. Die specielle Ausführungsform dieses Verfahrens bildete bis jetzt die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich einerseits von Anilin, o-Toluidin und o-Anisidin und andererseits von α_1-Naphtol-α_2- oder -α_3-monosulfosäure, -$\beta_2\alpha_4$- oder -$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure, β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure, -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und Salicylsäure ableiten.

Hierzu wird zunächst ergänzend bemerkt, dass die Verkettung der beiden einfachen Azofarbstoffmolecüle meist in der Parastellung zur ursprünglichen Amidogruppe erfolgt, so dass z. B. der Farbstoff des Beispiels 1. sich als ein Derivat des Benzidins erweist. In einzelnen

Fällen scheint indess bei o-Anisidinfarbstoffen die Verkettung auch in einer anderen Stellung zu erfolgen, wie daraus zu entnehmen ist, dass der durch Oxydation von o-Anisidin-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure entstehende Farbstoff dem Benzazurin G anscheinend isomer ist, violetter als dieses färbt und bei der Reduction statt des gewöhnlichen Dianisidins eine vermuthlich isomere Base vom Schmelzpunkt 110° giebt. Der Azokörper aus o-Anisidin-azo-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure ist hingegen ein Abkömmling des gewöhnlichen Dianisidins.

Im Nachfolgenden werden nunmehr einige weitere Ausführungsformen dieses Verfahrens beschrieben, welche sich im Wesentlichen auf Azofarbstoffe (bezw. Azoverbindungen) aus Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin mit einer weiteren Anzahl von „zweiten Componenten", sowie aus einigen weiteren Amidoverbindungen als ersten Componenten beziehen. Die Oxydation dieser Azoverbindungen vollzieht sich fast ausschliesslich bereits in der Kälte, zweckmässig bei guter Kühlung; für die Controle des Reactionsverlaufes dient entweder die Veränderung der Farbe der concentrirt-schwefelsauren Lösung oder, wenn eine solche nicht deutlich zu beobachten, die probeweise Untersuchung der Veränderung des Färbevermögens, indem die gewünschten Producte (meist im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien) ungebeizte Baumwolle substantiv anfärben.

Das einzuhaltende Verfahren zur Darstellung dieser Oxydationsfarbstoffe schliesst sich unmittelbar an dasjenige des Hauptpatentes an.

Beispiel.

Oxydation des Farbstoffes Anilin-azo-$\beta_1\alpha_4$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure (alkalisch combinirt).

11,5 Thle. des Farbstoffes Anilin-azo-amidonaphtolsulfosäure γ werden in 160 Thle. concentrirte Schwefelsäure (66°) unter Kühlung eingerührt. Alsdann werden 5,2 Thle. Braunstein von 80 Proc. MnO_2 bei einer unter 0° liegenden Temperatur langsam unter Rühren eingetragen. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im Beispiel 1. des Hauptpatentes, nur empfiehlt es sich allgemein, beim Aufgiessen auf Eis dem letzteren behufs Bindung etwa überschüssigen Braunsteins so viel Natriumbisulfit zuzusetzen, dass zum Schluss die Flüssigkeit noch schwach nach schwefliger Säure riecht. Die Eigenschaften des erhaltenen Oxydationsfarbstoffes sind unten angegeben.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Beschreibung einer Anzahl der weiter dargestellten substantiven Baumwollfarbstoffe, zunächst solcher, welche sich von Anilin, o-Toluidin oder o-Anisidin ableiten.

Angewendete Azoverbindungen	Oxydationsfarbstoffe		
	Löslichkeit in Wasser	Farbe, mit welcher die durch Oxydation erhaltenen Farbstoffe ungebeizte Baumwolle anfärben	Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure
Phenol oder o-Kresol mit Anilin	unlöslich	gelb	rothgelb
Phenol, nachher methylirt, mit Anilin	unlöslich	—	roth
Anilin (oder o-Toluidin) mit Anilin (Amidoazobenzol bezw. Toluol)	schwer löslich	braungelb	gelb
α-Naphtol mit Anilin	unlöslich	—	blau
β-Naphtol mit Anilin	unlöslich	—	„
β_1-Naphtol-β_4-sulfosäure mit Anilin	löslich	violett	violett
β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure mit Anilin	„	„	blau
α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure *) mit Anilin	„	rothviolett	„
α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-sulfamidsulfosäure mit o-Anisidin	„	blau	„
α_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure mit o-Toluidin	„	„	blauviolett
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit Anilin	„	rothviolett	violett
β_1-Naphtol $\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit o-Toluidin	„	violettblau	blau
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit o-Anisidin	„	blau	„
β_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure mit Anilin	„	violett	violett
Phenyl-β-naphtylamin mit Anilin	unlöslich	—	blau
α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin	löslich	roth	„
α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure mit o-Anisidin	„	violettroth	„
α_1-Naphtylamin-β_3- oder -β_4-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin	„	roth	„
β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin	„	„	„
$\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure mit Anilin	„	blau	„
$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure mit o-Toluidin	„	„	„
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure mit o-Toluidin	„	„	„
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure mit o-Toluidin	„	„	„
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Anilin	„	„	„
$\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure (s. D. R.-P. Nr. 75469) mit Anilin	„	violett	violettblau
$\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure (s. D. R.-P. Nr. 75469) mit o-Toluidin oder o-Anisidin	„	blau	blau
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (sauer) mit Anilin	„	violett	„
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (alkalisch) mit Anilin	„	schwarz	„
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure mit o-Anisidin	„	blauviolett	blauviolett
Acetyl-β_1-amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure mit Anilin	„	blau	blaugrau
Benzoyl-α_1-amido-β_4-naphtol-α_3-sulfosäure mit Anilin	„	„	blau

*) Dargestellt aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (Patent Nr. 27346; Täuber, Die Sulfosäuren der beiden Naphtylamine etc., Berlin 1892, S. 8) durch Diazotiren und Umkochen.

Ausser Azofarbstoffen aus den vorgenannten Aminen sind auch noch solche aus anderen Aminen mit freier Parastellung, wie Anthranilsäure, Metanilsäure und Kresidin zur Ausführung der Reaction befähigt befunden worden. Von den hieraus erhaltenen Farbstoffen mögen die folgenden aufgeführt werden:

Oxydationsfarbstoff aus dem Azofarbstoff aus	Löslichkeit in Wasser	Farbe, mit welcher die durch Oxydation erhaltenen Farbstoffe ungebeizte Baumwolle anfärben	Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure
Anthranilsäure mit α-Naphtylamin	löslich	blau	blau
β-Naphtylamin	löslich	violettroth	blau
Metanilsäure mit Diphenylamin	löslich	violettroth	blau

In Ergänzung der Angaben des Hauptpatentes seien eine Anzahl der darin beanspruchten Oxydationsfarbstoffe hier gleichfalls conform den obigen beschrieben:

Angewendete Azofarbstoffe	Oxydationsfarbstoffe		
	Löslichkeit in Wasser	Farbe, mit welcher die durch Oxydation erhaltenen Farbstoffe ungebeizte Baumwolle anfärben	Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure
α_1-Naphtol-α_2- oder -α_3-sulfosäure mit Anilin	löslich	rothviolett	violettblau
α_1-Naphtol-α_2- oder -α_3-sulfosäure mit o-Toluidin . . .	„	blau	blauviolett
α_1-Naphtol-α_2- oder -α_3-sulfosäure mit o-Anisidin . . .	„	violett	„
β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure mit Anilin	„	„	violett
α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure mit Anilin	„	blau	blauviolett
α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure mit o-Toluidin	„	„	blau
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Anilin.	„	rothviolett	violett
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit o-Toluidin	„	violettblau	blau
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit o-Anisidin	„	blau	„
α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin .	„	roth	„
β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin (Reaction mangelhaft) . .	„	„	„
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Anilin . . .	„	blau	„
Salicylsäure (oder Kresotinsäure) mit Anilin od. o-Toluidin (Reaction mangelhaft) .	„	gelb	rothviolett

Patentanspruch: In dem durch Anspruch 1. und 2. des Hauptpatentes geschützten Verfahren die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich

a) von Anilin und o-Toluidin und den nachfolgenden „zweiten Componenten“: Phenol, o-Kresol, Anilin, o-Toluidin, α-Naphtol, β-Naphtol, α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure, β_1-Naphtol-β_4- und -α_4-sulfosäure, α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$- und -$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure, β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$- und -$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, Phenyl-β-naphtylamin, α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, den Amidonaphtolsulfosäuren $\alpha_1\beta_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_3\beta_4$, $\alpha_1\alpha_4\alpha_2$, $\beta_1\alpha_3\beta_4$ und $\beta_1\alpha_4\beta_3$, den Amidonaphtoldisulfosäuren $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_4\alpha_2\beta_1$, der Benzoyl-$\alpha_1$-amido-$\alpha_4$-naphtol-$\alpha_3$-sulfosäure und der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure;

b) von Anthranilsäure als erstem und α- oder β-Naphtylamin als zweitem, sowie von Metanilsäure als erstem und Diphenylamin als zweitem Componenten ableiten.

Nr. 87997. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 28. Februar 1895.

Durch Reduction der aromatischen Nitroammoniumbasen gelangt man zu Amidoammoniumbasen, die als Componenten für Azofarbstoffe werthvoll sind.

Die als Ausgangsproducte dienenden Nitroammoniumbasen bezw. deren Salze können auf verschiedene Weise dargestellt werden, entweder durch Alkyliren von aromatischen Nitrobasen oder durch Nitriren von Ammoniumbasen der Benzolreihe.

Der erste Weg zur Gewinnung von Nitroammoniumbasen wurde schon von Städel (Ber. 19, 1940) eingeschlagen; indem er m-Nitranilin mit Methylalkohol und Bromwasserstoffsäure erhitzte, erhielt er neben m-Nitrodimethylanilin auch m-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid. Die Gewinnung von Nitroammoniumbasen durch Nitriren von Ammoniumbasen ist neu; um z. B. das m-Nitrophenyltrimethylammonium zu erhalten, kann man das Sulfat von Phenyltrimethylammonium in Lösung von concentrirter Schwefelsäure der Einwirkung von Salpetersäure unterwerfen.

Die Reduction der Nitroammoniumbasen zu den Amidoammoniumbasen, die sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung beständig sind, kann mit den üblichen Reductionsmitteln ausgeführt werden, und zwar sowohl in saurer als in alkalischer Lösung; sehr günstige Resultate erhält man z. B. mit Zink und Salzsäure, Zinkstaub allein, Natriumamalgam, Bisulfit oder Schwefligsäure.

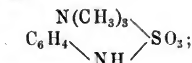
Die Reduction mit Zink und Salzsäure ist vortheilhaft, da dies Verfahren die Amidoammoniumbasen in Form der gut krystallisirenden Zinkdoppelsalze liefert.

Beispiele:

1. 20 kg m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid werden mit 50 Liter Wasser und 50 kg Salzsäure versetzt und allmälig 20 kg Zinkspäne eingetragen; die Reaction vollzieht sich sehr leicht unter grosser Wärmeentwickelung. Aus der Lösung scheidet sich nach genügender Concentration das Zinkdoppelsalz des m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorids aus.

2. 1 kg m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid wird in 10 Liter Wasser gelöst und in die heisse Lösung die entsprechende Menge Zinkstaub allmälig eingetragen. Die Reduction vollzieht sich unter lebhaftem, durch die Reactionswärme herbeigeführtem Kochen.

3. 1 kg m-Nitrotrimethylammoniumchlorid wird mit 7 kg 40proc. Bisulfitlösung auf ca. 80° erwärmt. Die Umsetzung vollzieht sich innerhalb kurzer Zeit unter heftigem Aufkochen der Lösung, und es scheidet sich ein Krystallmehl ab, bestehend aus dem sulfaminsauren Salze der Ammoniumbase



beim Kochen mit Säuren giebt es die entsprechenden Salze der Ammoniumbase.

Das Verfahren wurde zunächst zur Darstellung folgender Amidoammoniumbasen ausgeführt:

m-Amidophenyltrimethylammonium,
m-Amidophenyldimethyläthylammonium,
m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium,
p-Amidobenzyltrimethylammonium,
p-Amidobenzyltriäthylammonium.

Nachstehend sind die neuen Verbindungen beschrieben, aus denen dieselben hergestellt werden, sowie die Salze, als welche die Ammoniumbasen abgeschieden wurden, und durch deren Eigenschaften dieselben charakterisirt werden können.

m-Amidophenyltrimethylammoniumzinkchlorid bildet grosse, farblose Prismen, die in heissem Wasser sehr leicht und auch in kaltem Wasser leicht löslich sind.

m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid wird erhalten, wenn man die Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt, das Zinkcarbonat entfernt, dann eindampft und den Rückstand mit Alkohol extrahirt; es krystallisirt dann die Verbindung in farblosen rhombischen Tafeln, die sowohl in heissem Alkohol als besonders in Wasser sehr leicht löslich sind.

m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid-hydrochlorid krystallisirt in Wasser in farblosen Prismen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

m-Nitrophenyldimethyläthylammoniumchlorid bildet stark glänzende grosse Prismen; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

m-Amidophenyldimethyläthylammoniumzinkchlorid gleicht in Aussehen und Eigenschaften völlig dem Zinksalz der vorbeschriebenen Trimethylbase.

m-Nitro-p-methylphenyltrimethylammoniumbromid bildet glänzende, dicke, gelbliche Prismen und ist in kaltem wie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol.

m-Amido-p-methylphenyltrimethylammoniumzinkchlorid krystallisirt in farblosen langen Prismen und ist in kaltem Wasser schon ziemlich leicht löslich.

m-Amido-methylphenyltrimethylammoniumchlorid, aus dem Zinkdoppelsalz durch Umsetzung mit Natriumcarbonat erhalten, bildet farblose, leicht lösliche Prismen.

p-Nitrobenzyltrimethylammoniumchlorid bildet in Wasser äusserst leicht lösliche Nadeln.

p-Amidobenzyltrimethylammoniumchlorid wird in Form eines Syrups erhalten; das Salz ist sehr leicht löslich.

p-Nitrobenzyltriäthylammoniumchlorid krystallisirt in derben Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

p-Amidobenzyltriäthylammoniumchlorid wurde nicht krystallisirt erhalten, da es sehr leicht löslich ist.

Nachdem die Untersuchung der Nitroammoniumbasen der Benzolreihe gezeigt hatte, dass die Reduction derselben zu den entsprechenden Amidoammoniumbasen durchführbar sei, und nachdem festgestellt war, dass diese Amidoammoniumbasen relativ beständige, technisch zugängliche Verbindungen seien, lag kein Grund vor, bei den Amidoammoniumbasen anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe abweichende Eigenschaften vorauszusetzen. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche in der Naphtalinreihe ergaben denn auch dementsprechende Resultate:

Nitro-β-naphtyltrimethylammoniumsulfat, dargestellt durch Nitriren von β-Naphtyltrimethylammonium in Lösung von concentrirter Schwefelsäure, ist in Wasser leicht löslich; durch Umsetzung mit Chlorbaryum wird aus ihm das Chlorid gewonnen, das sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung als hellgelber Krystallbrei abscheidet; aus Alkohol werden durch Krystallisation desselben Blättchen gewonnen. Charakteristisch ist das ferrocyanwasserstoffsaure Salz, das durch Umsetzung des Chlorids mit Ferrocyankalium in sehr schwer löslichen Nädelchen erhalten wird.

Die Reduction der Nitroammoniumbase kann z. B. mit Zink und Salzsäure ausgeführt werden; zu dem Zwecke wurden 26 Thle. des

Nitroammoniumchlorids in 125 Thln. 20 proc. Salzsäure gelöst und zur Lösung ca. 20 Thle. Zink zugegeben. Während der Reduction scheidet sich das schwer lösliche Chlorzinkdoppelsalz des Amido-β-naphtylmethylammoniumchlorids aus: aus heissem Wasser krystallisirt dies Salz in kleinen Nadeln.

Durch Nitriren des α-Naphtyltrimethylammoniumsulfats gewinnt man, wie im vorhergehenden Beispiel, Nitro-α-naphtyltrimethylammoniumsulfat und aus diesem das entsprechende Chlorid, das in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen bildet. Das zugehörige Ferrocyanat bildet schwer lösliche gelbliche Nädelchen.

Durch Reduction des Nitro-α-naphtyltrimethylammoniumchlorids mittelst Zink und Salzsäure erhält man das in kurzen, derben Nadeln krystallisirende Chlorzinkdoppelsalz von Amido-α-naphtyltrimethylammoniumchlorid.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen aromatischer Amidoammoniumbasen, darin bestehend, dass man Nitroammoniumbasen der Reduction mit den üblichen Mitteln in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung unterwirft.
2. Anwendung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens zur Darstellung von Salzen der Basen:

   m-Amidophenyltrimethylammonium,
   m-Amidophenyldimethyläthylammonium,
   m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium,
   p-Amido-benzyltrimethylammonium,
   p-Amido-benzyltriäthylammonium.

Nr. 88013. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diamidoazoverbindungen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 9. Mai 1895.

Bekanntlich werden durch directe Nitrirung von p-Amidoazokörpern Nitrirungsproducte erhalten, welche bei der Reduction chrysoidinartige Diamidokörper geben, d. h. solche, welche die beiden Amidogruppen in einem aromatischen Kerne enthalten.

Wird dagegen die Amidogruppe der Amidoazokörper durch einen Acidyl- oder durch den Benzylidenrest — im letzteren Falle unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 72173 — geschützt, so tritt bei der Nitrirung die Nitrogruppe in den anderen aromatischen Kern in Para-Stellung zur Azogruppe ein. Durch Reduction und Spaltung wird aus dem Nitroproduct die p-p-Diamidoazoverbindung gewonnen.

Darstellung von p-p-Diamidoazobenzol und p-p-Diamidoazotoluol.

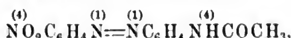
Beispiel I.

239 Thle. Acetylamidoazobenzol (Schmelzpunkt 140°), gelöst in der circa zehnfachen Menge Schwefelsäure-Monohydrat, werden unter Eiskühlung mit der auf 1 Mol. Salpetersäure berechneten Menge Nitrirsäure nitrirt. Die erhaltene grünliche Lösung wird auf Eis gegossen, der rothbraune Brei abgesaugt und durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit. Das erhaltene p-Nitroacetamidoazobenzol wird mit Schwefelnatrium reducirt und das Reductionsproduct durch Erhitzen mit Salzsäure entacetylirt.

Beispiel II.

267 Thle. Acetylamidoazotoluol (aus o-Toluidin) werden genau in derselben Weise wie in Beispiel I. nitrirt, reducirt und entacetylirt. Es entsteht dann das Di-p-amidoazotoluol.

Das p-Nitro-p-acetamidoazobenzol,

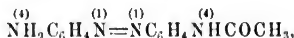


$$\overset{(4)}{N}O_2C_6H_4\overset{(1)}{N}=\overset{(1)}{N}C_6H_4\overset{(4)}{N}HCOCH_3,$$

erhalten durch Nitrirung von Acet-p-amidoazobenzol, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt aus Alkohol in braungelben Nadeln mit blauem Stahlglanz, ist unlöslich in verdünnten Säuren. Schmelzpunkt 234 bis 235°. Die Analyse ergab: Gefunden 19,59 Proc. Stickstoff, berechnet 19,72 Proc.

Das durch Entacetyliren erhaltene p-Nitro-p-amidoazobenzol giebt diazotirt und mit β-Naphtol gekuppelt ein tiefes Violettbraun, während das durch directe Nitrirung von Amidoazobenzol erhaltene Nitroamidoazobenzol einen rothen β-Naphtolazofarbstoff giebt.

Das Acetdiamidoazobenzol,



$$\overset{(4)}{N}H_2C_6H_4\overset{(1)}{N}=\overset{(1)}{N}C_6H_4\overset{(4)}{N}HCOCH_3,$$

durch Reduction des Vorhergehenden erhalten, krystallisirt aus verdünntem Sprit in goldglänzenden Blättchen. Gut löslich in Sprit und Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Schmelzpunkt nicht genau zu ermitteln, da bei jedesmaligem Umkrystallisiren ein Theil der Substanz verseift wird und dadurch ein jedesmaliges Steigen des Schmelzpunktes stattfindet. Die analysirte Substanz gab den Schmelzpunkt 167° unscharf.

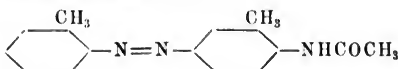
Analyse ergab: Gefunden 21,95 Proc. Stickstoff, berechnet 22,05 Proc.

Das p-p-Diamidoazobenzol, erhalten durch Verseifung des Vorhergehenden, ist in Wasser schwer löslich mit gelber Farbe, leichter in Alkohol und Benzol. In verdünnten Säuren leicht löslich mit rother Farbe. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von wenig Mineral-

säure zunächst eine grüne Färbung, welche dem basischen Salze entspricht. Auf Zusatz von mehr Säure schlägt die Farbe in Roth um, Bildung des neutralen Salzes. Charakteristische Reaction für das von Nietzki (Ber. 17, 345) und Nölting und Binder (Ber. 20, 3016) beschriebene p-p-Diamidoazobenzol. Dasselbe giebt tetrazotirt und mit β-Naphtol gekuppelt einen violettschwarzen Farbstoff. Chrysoidine geben bei derselben Behandlung Braunroth. Bei der Spaltung wird nur p-Phenylendiamin erhalten. Es treten dabei weder Anilin noch o- oder m-Phenylendiamin auf.

Die Analyse ergab: Gefunden 26,16 Proc. Stickstoff, berechnet 26,41 Proc.

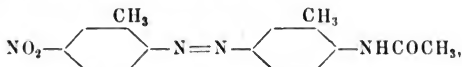
Das Acetylamidoazotoluol



wird durch Acetylirung des aus o-Toluidin erhaltenen Amidoazotoluols in hellgelben, feinen Nädelchen erhalten.

Die Analyse ergab: Gefunden 15,92 Proc. Stickstoff, berechnet 15,73 Proc.

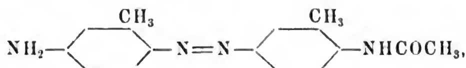
Das Nitroacetamidoazotoluol,



durch Nitrirung des Vorhergehenden erhalten, krystallisirt aus Benzol, in dem es gut löslich ist, in feinen, verfilzten, orangegelben Nadeln. In Alkohol unschwer löslich. Kaum löslich in verdünnten Säuren. Schmelzpunkt 204°.

Die Analyse ergab: Gefunden 17,67 Proc. Stickstoff, berechnet 17,95 Proc.

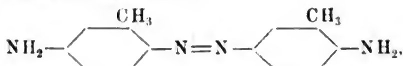
Das Acetdiamidoazotoluol,



leicht löslich in Alkohol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen, feinen Nadeln. Gut löslich in heissem Benzol, daraus sich beim Erkalten als Gallerte, welche bei längerem Stehen einen dicken Krystallbrei giebt, ausscheidend. Schwer löslich in verdünnten Säuren. Schmelzpunkt, wie bei dem entsprechenden Benzolderivate aus dort angegebenem Grunde, nicht genau bestimmbar. Das zur Analyse angewendete Product gab einen Schmelzpunkt von 185° C.

Analysirt wurde gefunden 19,93 Proc. Stickstoff, berechnet 19,86 Proc.

Das p-p-Diamidoazotoluol,



durch Verseifung des Vorhergehenden erhalten. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkohol und Benzol, aus letzterem in orangerothen Blättchen krystallisirend. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich und daraus gut krystallisirt zu erhalten. Aus saurer Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Alkalien bei nicht zu grosser Verdünnung als eine schmierige, nur langsam krystallisirende Substanz aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 100° C.

Die Analyse ergab: Gefunden 23,76 Proc. Stickstoff, berechnet 23,33 Proc.

Das vorliegende Diamidoazotoluol ist mit einem der bisher bekannten nicht identisch. Die Constitution ergiebt sich aus der Thatsache, dass bei der Spaltung lediglich nur p-Toluylendiamin erhalten wird. Es wurde dabei weder das Auftreten von o-Toluidin, noch von m- oder o-Toluylendiamin beobachtet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von p-p-Diamidoazokörpern, darin bestehend, dass man p-Amidoazokörper in Form ihrer Acidyl- oder Benzylidenverbindungen — im letzteren Falle unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 72173 — nitrirt und die entstehenden Mononitroproducte durch Reduction und Spaltung in p-p-Diamidoazokörper überführt.
2. Ausführung des unter 1. geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-p-Diamidoazobenzol und p-p-Diamidoazotoluol aus p-Amidoazobenzol und p-Amidoazotoluol.

Nr. 88391. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mittelst der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 1. December 1893.

Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829 besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverbindung oder je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen zu vereinigen. Die so erhältlichen Diazofarbstoffe bilden den Gegenstand der beiden Zusatzpatente Nr. 73170 und Nr. 81573.

Verwendet man nun bei der Kuppelung der vorgenannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S statt eines 2. Mol. Diazoverbindung 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und combinirt die so erhaltenen, noch weiter kuppelungsfähigen Körper mit Basen, Phenolen, Naphtolen, sowie deren

Sulfo- und Carbonsäuren, so erhält man neue Trisazofarbstoffe von werthvollen Eigenschaften.

Die Darstellung der zur Verwendung gelangenden Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S erfolgt nach dem Verfahren der Patente Nr. 54116 bezw. Nr. 73551.

Diese Farbstoffe färben Wolle und Baumwolle und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen direct färbenden Baumwollfarbstoffen durch grössere Seif- und Luftechtheit aus. Diejenigen Combinationen, welche in der zweiten Kuppelungssubstanz eine diazotirbare Amidogruppe haben, liefern, auf der Faser weiter diazotirt, mit Entwicklern, wie Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, m-Phenylendiamin, Chrysoïdin, Amidonaphtoläther, violette bis tiefschwarze Nuancen von ganz hervorragender Seifechtheit. Ferner sind diese Farbstoffe vermöge der zwei in Peristellung befindlichen Hydroxylgruppen der Dioxynaphtalinsulfosäure befähigt, mit Metallbeizen Verbindungen zu bilden, wodurch die Widerstandsfähigkeit der Färbungen gegen kochende Alkalien wesentlich vergrössert wird.

Zur Darstellung der neuen Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

1 Mol. dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron S wird mit ca. 3 Mol. Soda (Aetzalkali, Ammoniak etc.) in Wasser zu einer 10- bis 15proc. Lösung gelöst, hierauf bei niederer Temperatur mit 1 Mol. Diazonaphthionsäure versetzt und ca. sechs Stunden gerührt. Nach dieser Zeit versetzt man mit ca. 4 Mol. Soda (Aetzalkali, Ammoniak etc.) in wenig Wasser gelöst und fügt dann 1 Mol. Tetrazoverbindung aus Benzidin bei 0° C. hinzu. Nach einiger Zeit (eine bis zwei Stunden) ist das Zwischenproduct fertig gebildet und wird zu einer Lösung von 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und ca. 2 bis 3 Mol. Soda (Aetzalkali, Ammoniak etc.) in wenig Wasser gelöst, unter gutem Rühren eingegossen. Nach 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendigt und wird der Farbstoff dann auf gewöhnliche Weise isolirt und gereinigt. Man kann auch, nachdem der Monoazofarbstoff fertig gebildet ist, erst 1 Mol. Tetrazoverbindung aus Benzidin mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H combiniren und dieses Zwischenproduct auf den fertigen Monoazofarbstoff einwirken lassen.

Ebenso kommt man zu diesen Farbstoffen, indem man in alkalischer Lösung die Tetrazoverbindung aus 1 Mol. Benzidin nach einander combinirt mit 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und auf diesen fertigen Farbstoff ebenfalls in alkalischer Lösung 1 Mol. diazotirte Naphthionsäure einwirken lässt.

An Stelle des im Beispiel angeführten Benzidins kann eine äquivalente Menge Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin etc., an Stelle der Naphthionsäure jede andere diazotirbare und kuppelungsfähige Substanz und an Stelle der Amidonaphtoldisulfosäure H irgend eine andere Amidosäure, ein Amin, Phenol, Naphtol, deren Carbon- oder Sulfosäuren etc. treten.

Charakteristik der beanspruchten Farbstoffe.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung	Farbe auf Zusatz von Essigsäure zur wässerigen Lösung	Farbe auf Zusatz von verdünntem Natriumnitrit zur wässerigen Lösung	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Naphtylamin (diaz.)} Amidonaphtolmonosulfosäure G	Grauschwarz	Blau	Blauschwarze Fällung	Blau	Rothviolett	Reinblau	Violette Fällung	Grau bis Schwarz
Benzidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Naphtylamin (diaz.)} Salicylsäure	Schwarz mit Metallglanz	Roth	Violette Fällung	Violettroth	Weinroth	Reinblau	Rothviolette Fällung	Grauolive
Diphenetidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Naphtylamin (diaz.)} Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarz mit Metallglanz	Blauviolett	Blaue Fällung	Blau	Violettroth	Grünblau	Blauviolette Färbung	Blau
Benzidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Naphtylamin (diaz.)} α-Naphtylamin	Schwarz	Violettroth	Blauviolette Fällung	Rothviolett	Weinroth	Marineblau	Violettblaue Fällung	Violett
Benzidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und Anilin (diaz.)} Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarz mit Metallglanz	Violettroth	Blauviolette Fällung	Blau	Violettroth	Marineblau	Violettrothe Fällung	Grau bis Schwarz
Benzidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und Anilin (diaz.)} β-Naphtolmonosulfosäure F. $\beta_1\beta_4$	Schwarz mit Metallglanz	Blauviolett	Schwarzblaue Fällung	Violettroth	Violette Fällung	Grünblau	Violettrothe Fällung	Blau
Benzidin + {Dioxynaphtalinsulfosäure S und o-Toluidin (diaz.)}	Schwarz mit Metallglanz	Violett	Violettblaue Fällung	Violettblau	Violettblaue Fällung	Marineblau	Violettrothe Fällung	Grau bis Schwarz

Dioxynaphtalinsulfosäure S und o-Toluidin (diaz.) α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	Schwarz mit Metallglanz	Violett	Violette Fällung	Violett	Roth	Marineblau	Violettrothe Fällung	Blauviolett
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Grauschwarz	Violettblau	Violette Fällung	Blau	Rothviolett	Reinblau	Violette Fällung	Reinblau
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarz mit Metallglanz	Blauviolett	Blaue Fällung	Blau	Weinroth	Reinblau	Violette Fällung	Grau bis Schwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure	Schwarz mit Metallglanz	Braunroth	Blaue Fällung	Blau	Weinroth	Reinblau	Blaue Fällung	Grau
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56038	Schwarz mit Metallglanz	Rothviolett	Violettblau	Violett	Violett	Reinblau	Violett	Blau
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Salicylsäure	Schwarz	Braunroth	Violettrothe Fällung	Violett	Weinroth	Blau	Violettrothe Fällung	Grau-olive
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	Schwarz mit Metallglanz	Violettroth	Violette Fällung	Violett	Fuchsinroth	Reinblau	Violettrothe Fällung	Violett
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Aminonaphtoldisulfosäure H	Grauschwarz	Violettblau	Violette Fällung	Violett	Fuchsinroth	Marineblau	Violette Fällung	Blau

Charakteristik der beanspruchten Farbstoffe.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung	Farbe auf Zusatz von Essigsäure zur wässerigen Lösung	Farbe auf Zusatz von verdünntem Natriumnitrit zur wässerigen Lösung	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Dianisidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Grauschwarz	Violettblau	Violett	Blauviolett	Fuchsinroth	Marineblau	Violett	Grünblau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Schwarz mit Metallglanz	Violett	Violett	Violett	Fuchsinroth	Marineblau	Violett	Blau
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058	Schwarz mit Metallglanz	Blau	Blau	Blau	Violett	Marineblau	Violettblau	Blau
Dianisidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058	Schwarz mit Metallglanz	Violett	Violett	Violett	Fuchsinroth	Marineblau	Violett	Blau
Diphenitidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058	Schwarz mit Metallglanz	Violettroth	Rothschwarz	Violettroth	Roth	Marineblau	Fuchsinroth	Blau
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.)	Grauschwarz	Schwarzblau	Blaue Fällung	Schwarzblau	Violettblau	Reinblau	Blaue Fällung	Grünlichgrau

Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure	Grau-schwarz	Schwarzblau	Schwarz-blaue Fällung	Schwarzblau	Blau	Schwarz-blau	blaue Fällung	Grau-grün
Diphenetidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure	Schwarz mit Metallglanz	Schwarzblau	Schwarz-blaue Fällung	Blau	Violettblau	Schwarz-blau	Blaue Fällung	Grau-grün
m-Mononitrobenzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure	Schwarz mit Metallglanz	Violett	Blaue Fällung	Violettblau	Fuchsinroth	Marine-blau	Blaue Fällung	Grau-violett
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarz mit Metallglanz	Blauviolett	Blauviolette Fällung	Blauviolett	Violett	Reinblau	Blau-violette Fällung	Grau bis Schwarz
Dianisidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Grau-schwarz	Violettblau	Blaue Fällung	Blau	Violett	Reinblau	Violette Fällung	Blau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarz	Schwarzblau	Blaue Fällung	Reinblau	Blau	Schwarz-blau	Blau-violette Fällung	Blau
m-Mononitrobenzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Fuchsin-rothe Fällung	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violett-blau	Violett-rothe Fällung	Roth-grau
m-Mononitrobenzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Grau-schwarz	Violettroth	Violettrothe Fällung	Violettroth	Violettroth	Marine-blau	Violett-rothe Fällung	Blau-grau
m-Mononitrobenzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S und Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058	Schwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Rothviolett	Marine-blau	Fuchsin-roth	Lila

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der nachfolgend aufgeführten gemischten Trisazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung


Diamin { Dioxynaphtalinsulfosäure S + Diazoverbindung
R

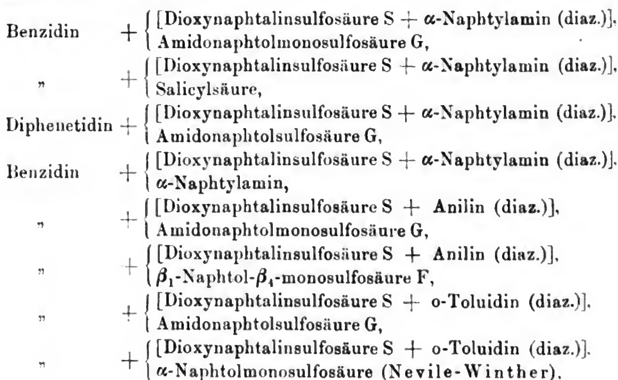
für Wolle und Baumwolle, darin bestehend

a) dass man 1 Mol. des Monoazofarbstoffs — gebildet aus 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. Diazoverbindung, wie er nach Patent Nr. 54116 bezw. Nr. 73551 erhältlich ist — combinirt mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung und dann den so gebildeten Zwischenkörper mit 1 Mol. der betreffenden, im Schema mit R bezeichneten kuppelungsfähigen Substanz vereinigt, oder

b) dass man 1 Mol. des Monoazofarbstoffs, wie er nach Patent Nr. 54116 bezw. Nr. 73551 erhältlich ist, mit 1 Mol. des durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der betreffenden, im Schema mit R bezeichneten Substanz gebildeten Zwischenkörpers vereinigt, oder

c) dass man auf den Tetrazofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. der betreffenden, im Schema mit R bezeichneten Substanz, wie er z. B. nach Patent Nr. 61947 bezw. Nr. 63952 erhältlich ist, 1 Mol. der Diazoverbindung einwirken lässt.

Soweit bei Herstellung nachfolgender Combination die aus Amidonaphtolmonosulfosäure G bezw. Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in Patent Nr. 57857 bezw. Nr. 70201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.


Benzidin + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + α-Naphtylamin (diaz.)], Amidonaphtolmonosulfosäure G,
" + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + α-Naphtylamin (diaz.)], Salicylsäure,
Diphenetidin + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + α-Naphtylamin (diaz.)], Amidonaphtolsulfosäure G,
Benzidin + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + α-Naphtylamin (diaz.)], α-Naphtylamin,
" + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + Anilin (diaz.)], Amidonaphtolmonosulfosäure G,
" + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + Anilin (diaz.)], β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure F,
" + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + o-Toluidin (diaz.)], Amidonaphtolsulfosäure G,
" + { [Dioxynaphtalinsulfosäure S + o-Toluidin (diaz.)], α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther).

Benzidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtolsulfosäure G,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtoldisulfosäure H,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphthionsäure,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)]. Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Salicylsäure,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),
Tolidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtoldisulfosäure H,
Dianisidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtoldisulfosäure H,
Diphenetidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtoldisulfosäure H,
Tolidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058,
Dianisidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058,
Diphenetidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz)], Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058,
Tolidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz).], Naphthionsäure,
Dianisidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphthionsäure,
Diphenetidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphthionsäure,
m-Mononitro-benzidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphthionsäure,
Tolidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtolsulfosäure G,
Dianisidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtolmonosulfosäure G,
Diphenetidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtolmonosulfosäure G,
m-Mononitro-benzidin	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtolmonosulfosäure G,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Amidonaphtoldisulfosäure H,
"	+	[Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)], Naphtoltrisulfosäure Patent Nr. 56058.

Nr. 88502. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe aus Derivaten des Amidophenoläthyläthers, welche neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Amido- bezw. Alkylamidogruppe in der Aethylgruppe enthalten.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 2. März 1895.

Die glatte Bildung der Azofarbstoffe einerseits, ihre meist grosse Echtheit gegen Licht, Alkalien und Säuren andererseits, haben in letzter Zeit das Bestreben wachgerufen, auch basische Azofarbstoffe zu erzeugen, die mit der Eigenschaft, gleich den sonstigen basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, Azinreihe etc. echte Tanninlacke zu bilden, auch die oben erwähnte Echtheit gegen Wäsche und Licht vereinigen.

Ausser den zwei seit Langem bekannten Vertretern dieser Gruppe, dem Chrysoidin und Bismarckbraun, sind erst in neuer Zeit derartige Repräsentanten, nämlich das Indoinblau (Patent Nr. 61692) und die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 70678 aus Amidobenzyldimethylamin erhältlichen Azofarbstoffe, wie Neuphosphin und Tanninorange, bekannt geworden. Nach dem obigen Patente Nr. 70678 lassen sich im Besonderen brauchbare klare Orangetöne herstellen; allein das so lange gesuchte basische Scharlach, speciell in Gestalt eines Azofarbstoffes, kann auch nach diesem Verfahren nicht erhalten werden.

Es ist nun ein Verfahren zur Darstellung von neuen basischen Azofarbstoffen gefunden worden, welche nicht nur die verschiedenartigsten Farbtöne liefern, sondern ganz speciell die oben erwähnte Lücke auszufüllen berufen sind, insofern als die neuen Farbstoffe zum Theil auch klare Scharlachtöne erzeugen.

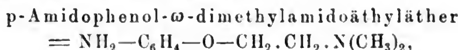
Als Ausgangsmaterial dient hierbei eine bislang zur Herstellung von Farbstoffen nicht benutzte Classe von Basen, die dem folgenden Typus:



$$NH_2-C_6H_4-OCH_2.CH_2-N<^{R'}_{R''}$$

entprechen, wobei unter R′ und R″ Alkylgruppen der Fettreihe bezw. Wasserstoff verstanden sind. Diese Basen sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie Derivate des Amidophenoläthyläthers darstellen und neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Alkylamido- bezw. Amidogruppe in der Aethylgruppe enthalten.

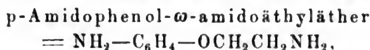
Vertreter dieser neuen Basen sind z. B.:



p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther

$$= NH_2-C_6H_4-O-CH_2.CH_2.N(CH_3)_2,$$

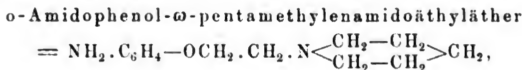
welcher durch Condensiren von p-Nitrophenol-β-bromäthyläther mit Dimethylamin und nachheriges Reduciren gewonnen werden kann;



p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther

$$= NH_2-C_6H_4-OCH_2CH_2NH_2,$$

welcher sich durch Einwirkung von p-Nitrophenolkalium auf Bromäthylamin und darauffolgendes Reduciren der so gebildeten Nitroverbindung darstellen lässt:



o-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther

$$= NH_2.C_6H_4-OCH_2.CH_2.N<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}>CH_2,$$

der durch Condensiren von o-Nitrophenyl-β-bromäthyläther mit Piperidin und darauffolgendes Reduciren der zunächst entstandenen Nitroverbindung erhalten werden kann.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe besteht im Allgemeinen darin, dass man die im Obigen gekennzeichneten Basen diazotirt und die so erhaltenen Diazoproducte mit primären Aminen der Benzol- bezw. Naphtalinreihe, mit Naphtolen oder Dioxynaphtalinen combinirt.

Beispiele.

I. Darstellung eines basischen braungelben Azofarbstoffes.

1,8 kg p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther werden mit 0,7 kg Nitrit in salzsaurer wässeriger Lösung in bekannter Weise diazotirt. Zu der so erhaltenen Diazolösung setzt man eine wässerige Lösung von 1,57 kg salzsaurem p-Xylidin und dann überschüssiges essigsaures Natrium hinzu. Die Farbstoffbildung beginnt alsbald und wird durch schwaches Erwärmen unterstützt. Der erhaltene Farbstoff kann direct ausgesalzen werden, oder es kann zunächst die freie Farbbase mit Alkalien gefällt, dann abfiltrirt und in das salzsaure Salz, den Farbstoff, übergeführt werden. Auf tannirter Baumwolle erzeugt derselbe bräunlich gelbe Nuancen.

Aehnliche Farbstoffe werden erhalten, indem man einerseits an Stelle des p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläthers analoge Basen des obigen Typus, wie z. B. p-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther $= H_2N-C_6H_4.O-CH_2.CH_2.N.C_5H_{10}$ verwendet, oder wenn man andererseits das p-Xylidin durch andere primäre Basen der Benzolreihe ersetzt.

II. Darstellung eines basischen gelbbraunen Azofarbstoffes.

2,08 kg m-Amidophenol-ω-diäthylamidoäthyläther werden mit 0,7 kg Nitrit in salzsaurer Lösung auf bekannte Weise diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine wässerige Lösung von 1,79 kg salzsaurem β-Naphtylamin einfliessen und befördert durch Zusatz von

essigsaurem Natrium die Farbstoffbildung. Der Farbstoff wird schliesslich ausgesalzen. Derselbe färbt tannirte Baumwolle in gelbbraunen Tönen.

Zu ähnlichen Farbstoffen gelangt man, wenn einerseits an Stelle von m-Amidophenol-ω-diäthylamidoäthyläther analoge Basen von obigem Typus verwendet werden, oder wenn man das dort benutzte β-Naphtylamin durch α-Naphtylamin oder auch durch α- bezw. β-Naphtol ersetzt. Bei Anwendung von Naphtol an zweiter Stelle erhält man rothorange färbende Azofarbstoffe.

III. Darstellung eines basischen rothen Azofarbstoffes.

1,52 kg p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther werden in saurer Lösung mittelst 0,7 kg Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazolösung lässt man in eine mit Soda versetzte Lösung von 1,8 kg β-Naphtolnatrium einfliessen. Die rothe Farbbase, welche in rothen Flocken ausfällt, wird nach beendigter Kuppelung abfiltrirt, ausgewaschen und in verdünnter heisser Salzsäure gelöst. Aus der salzsauren Lösung wird der Farbstoff schliesslich durch Kochsalz oder überschüssige Säure als salzsaures Salz ausgefällt. Derselbe färbt tannirte Baumwolle in scharlachrothen klaren und echten Tönen an.

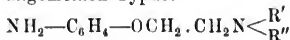
Aehnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn man den im letzten Beispiele benutzten p-Amidophenol-exo-amidoäthyläther durch seine Homologen, z. B. den aus p-Nitro-m-kresol ($NO_2 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4$) erhältlichen Amidokresoläther bezw. analoge Verbindungen ersetzt.

Als weitere Vertreter der nach dem obigen Verfahren erhältlichen Farbstoffe werden noch die folgenden Combinationen unter Angabe der von denselben auf tannirter Baumwolle erzeugten Nuancen genannt:

Farbstoff aus:	
diazot. p-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther + m-Phenylendiamin	braunroth
diazot. o-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther + β-Naphtol	scharlachroth
diazot. o-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther + $\beta\beta$-Dioxynaphtalin	bordeaux

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung basischer, zum Färben von tannirter Baumwolle geeigneter Azofarbstoffe aus Basen, welche entsprechend dem allgemeinen Typus:



$$NH_2—C_6H_4—OCH_2 . CH_2N<^{R'}_{R''}$$

als Derivate des Amidophenoläthyläthers neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Alkylamido- bezw. Amidogruppe in der Aethylgruppe enthalten,

darin bestehend, dass man die gekennzeichneten Basen diazotirt und mit primären Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. mit Naphtolen oder Dioxynaphtalinen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens die Herstellung der Combinationen aus:
   a) diaz. p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther + p-Xylidin;
   b) diaz. m-Amidophenol-ω-diäthylamidoäthyläther + β-Naphtylamin;
   c) diaz. p-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther + m-Phenylendiamin;
   d) diaz. p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther + β-Naphtol;
   e) diaz. o-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther + β-Naphtol;
   f) diaz. o-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther + $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin.

Nr. 88547. Cl. 8. Herstellung mehrfarbiger Druckmuster mit Hülfe von Safranin-Azofarbstoffen.

Richard Michel in Wien.

Vom 14. Juni 1895.

Die blauen Azofarbstoffe, welche durch Combination von Diazosafraninen mit Naphtolen, Amidonaphtolen oder Dioxynaphtalinen erhalten werden (vergl. D. R.-P. Nr. 61692 und 78875), lassen sich sowohl als solche, wie auch in Form ihrer Tanninverbindungen durch gewisse Reductionsmittel in Safranin und die farblosen Amidoderivate der anderen Componente spalten. Diese Eigenschaft lässt sich benutzen, um auf eine sehr einfache Weise blauen Druck mit rothen Mustern, einen bekanntlich sehr wichtigen Artikel der Druckerei, herzustellen.

Es wird z. B. der aus Diazosafranin und β-Naphtol in essigsaurer Lösung entstehende Farbstoff, welcher im Handel die Bezeichnung Naphtindonblau führt, wie üblich auf den mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizten Baumwollfarbstoff gefärbt und dann mit einer Aetze bedruckt, welche etwa wie folgt zusammengesetzt ist:

2 Liter essigsaures Zinn von 25° B.,
500 g Weizenstärke,
150 g Dextrin (weiss).

Nach dem Drucken wird gedämpft und gewaschen. Hierbei erhält man ein bläulichrothes Muster auf dunkelblauem Grunde. An Stelle von essigsaurem Zinn können andere Reductionsmittel, wie Zinnsalz und namentlich Hydrosulfit, verwendet werden. Durch Zusatz nicht reducirbarer Farbstoffe, wie z. B. Thioflavin T oder Eosin, zur Aetze kann man die Farbe der geätzten Stellen beliebig nuanciren.

Man kann den Safraninazofarbstoff statt zu färben auch zum Aufdrucken benutzen, und es ist in diesem Falle vortheilhaft, die Aetze vorher (als sogenannte Reservage) aufzudrucken.

Bei der ausgesprochenen Affinität einzelner Safraninazoderivate zur Baumwollfaser ist die Anwendung von Tannin als Fixirungsmittel nicht unbedingt nöthig. Es versteht sich, dass je nach Art der Färbemethode andere Farbstoffe, welche sich leicht weiss ätzen lassen, wie z. B. gewisse Diaminfarbstoffe, mit gefärbt werden können, ohne den beabsichtigten Effect zu stören.

Patentanspruch: Die Herstellung mehrfarbiger (blau und rother) Drucke durch Behandlung von Baumwollfärbungen oder Drucken, die mit Safraninazoderivaten erzeugt sind, mit reducirenden Aetzen.

Nr. 88557. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 1. Juni 1895.

Die Amidoammoniumbasen, die als Azofarbstoffcomponenten verwerthbar sind, können nicht nur durch Reduction von Nitroammoniumbasen, sondern auch in der Weise dargestellt werden, dass man ausgeht von Derivaten aromatischer Diamine, in denen eine Amidogruppe so umgewandelt ist, dass sie keine basischen Eigenschaften mehr bedingt, indem man also Mono-Acidylderivate, Mono-Alkylidenderivate oder Mono-Azoderivate der Diamine der Alkylirung unterwirft und die entstehenden Derivate in bekannter Weise spaltet.

Beispiele.

1. p-Acetylamidodimethylanilin Fp. 130° wird mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur erwärmt; das entstehende p-Acetylamidophenyltrimethylammoniumjodid ist in Wasser ziemlich löslich; es zersetzt sich bei 225°. Das entsprechende Chlorid ist in Wasser ebenfalls leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt es in Blättchen, die sich beim Erhitzen auf 215° zersetzen. Um daraus das p-Amidophenyltrimethylammonium zu erhalten, kann man mit 6- bis 10proc. Salzsäure kochen. Aus der Lösung wird das Zinkdoppelsalz der Amidoammoniumbase durch Chlorzink gefällt; die Lösung kann auch direct zur Darstellung von Azofarben verwendet werden.

2. Verfährt man in gleicher Weise mit dem p-Acetylamidodiäthylanilin Fp. 104°, so erhält man das p-Acetylamidophenyldiäthylmethylammoniumjodid, dessen Zersetzungspunkt bei 195° liegt; das analoge Chlorid zersetzt sich bei ungefähr 170°. Beim Kochen mit verdünnter Säure liefert es die diazotirbare Lösung der p-Amidophenyldiäthylmethylammoniumbase.

Das salzsaure p-Amidodiäthylmethylphenylammonium ist in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich, es wurde nicht krystallisirt erhalten; mit Chlorzink giebt seine Lösung die Fällung eines Zinkdoppelsalzes, das in glänzenden Prismen krystallisirt.

3. m-Benzoylamidodimethylanilin Fp. 159° wird mit Jodmethyl auf 100° erhitzt; das entstehende m-Benzoylamidotrimethylphenylammoniumjodid bildet, aus Alkohol krystallisirt, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°; es ist auch in heissem Wasser löslich und scheidet sich aus demselben in derben, büschelförmig vereinigten spiessigen Krystallen ab. Das entsprechende Chlorid, durch Umsetzung mit Chlorsilber gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Erhitzen mit dem circa gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure wird es bei 100° gespalten und es entsteht das salzsaure m-Amidotrimethylphenylammonium; dieses Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen und ist in demselben sehr leicht löslich. Das durch Zusammenbringen mit Chlorzinklösung entstehende Doppelzinksalz bildet grosse, in kaltem wie in heissem Wasser sehr leicht lösliche Prismen.

4. Salzsaures Acetyl-m-phenylendiamin (18,5 Thle.) wird mit Methylalkohol (45 Thln.), Jodmethyl (45 Thln.) gelöst und eine Lösung von Aetznatron (12 Thle.) in Methylalkohol zugegeben und einige Stunden unter Rückflusskühlung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt das m-Acetylamidotrimethylphenylammoniumjodid in derben, glänzenden Prismen, deren Zersetzungstemperatur bei 210 bis 215° liegt. Das entsprechende Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich, es bildet derbe, zu Büscheln vereinigte Prismen; durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und das vorgeschriebene Salz der Amidoammoniumbase erhalten.

5. Dimethyl-m-acetylphenylendiamin Fp. 87° (1 Thl.) wird mit Benzol (3 Thln.) und Jodmethyl (1 Thl.) gekocht; es scheidet sich dann das vorbeschriebene Ammoniumjodid ab.

6. Dimethyl-m-acetyl-m-phenylendiamin (17 Thle.) wird mit Bromäthyl (12 Thln.) fünf bis sechs Stunden im geschlossenen Gefässe auf 90 bis 100° erwärmt; es scheidet sich m-Acetylamidodimethyläthylphenylammoniumbromid in Nadeln aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Kochen mit ca. 10 proc. Salzsäure wird aus der Acetylverbindung das Salz des m-Amidodimethyläthylphenylammoniums erhalten, das in Wasser sehr leicht löslich ist und in feinen Prismen krystallisirt.

7. Benzyliden-p-amidodimethylanilin (1 Mol.) wird mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl (1 Mol.) in Methylalkohol gelöst, am Rückflusskühler gekocht; nach kurzer Zeit scheidet sich das Benzyliden-p-amidophenyltrimethylammoniumjodid ab; es ist in Alkohol fast unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasserdampf bei Gegenwart von Salzsäure wird die Benzylidenverbindung zerlegt und zugleich der Benzaldehyd übergetrieben. Dann kann man die wässerige Lösung

mit Bleichlorid umsetzen, um das p-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid zu erhalten; diese Verbindung ist in Wasser äusserst leicht löslich; sie krystallisirt in feinen Prismen. Durch Chlorzink wird aus der Lösung das in grossen Prismen krystallisirende, in Wasser übrigens leicht lösliche Zinkdoppelsalz abgeschieden.

8. Tetramethyl-m-m-diamidoazobenzol (aus m-Nitrodimethylanilin durch alkalische Reduction gewonnen) wird, in ca. fünffacher Menge Methylalkohol gelöst, mit einer 2 bis 3 Mol. entsprechenden Menge Jodmethyl gekocht; nach mehrstündigem Erwärmen wird das pulverig abgeschiedene Ammoniumjodid abgetrennt; es bildet orangefarbene Blättchen; Fp. 225°. Das diesem Jodid entsprechende Chlorid bildet flache Nadeln, die bei ca. 200° unter Zersetzung schmelzen. Durch Reduction, z. B. mit Zink und Salzsäure, entsteht aus dem Azoammoniumchlorid die schon oben charakterisirte m-Amidophenyltrimethylammoniumbase.

9. p-Dimethylamidoazobenzol (20 Thle.) wird mit Benzol und Jodmethyl (15 Thln.) während ca. sechs Stunden auf 60 bis 70° erhitzt; es entsteht das Azobenzol-p-trimethylammoniumjodid, das in Benzol wenig löslich, in heissem Alkohol oder Wasser dagegen leicht löslich ist und sich aus diesen Lösungsmitteln in glänzenden Blättern oder derben Krystallen abscheidet; es zersetzt sich bei 200°. Das entsprechende Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet gelbe Blätter; Zersetzungspunkt ca. 210°. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird das Chlorid gespalten in Anilin und m-Amidophenyltrimethylammonium.

Die Eigenschaften der salzsauren Salze der nach vorstehenden Beispielen erhältlichen Amidoammoniumbasen, sowie die ihrer Chlorzinkdoppelsalze sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Salzsaure Salze	Chlorzinkdoppelsalze
p-Amidotrimethylphenylammonium	Feine Prismen; in Wasser äusserst leicht löslich. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; kleine prismatische Nadeln	Derbe, prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verdünntem, sehr schwer in absolutem Alkohol
m-Amidotrimethylphenylammonium	Prismen; in Wasser wie in Alkohol etwas weniger löslich als die p-Verbindung. Aus Alkohol derbe, kleine Prismen	Derbe, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. Krystallisirt leichter wie die p-Verbindung. In absolutem Alkohol fast unlöslich
p-Amidodiäthylmethylphenylammonium	Ist nur als Syrup erhalten	Glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol
m-Amidodimethyläthylphenylammonium	Grosse, derbe Prismen; in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol	Glänzende, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in verdünntem Alkohol.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Amidoammoniumbasen bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man Derivate aromatischer Diamine, in denen eine Amidogruppe vor der Alkylirung geschützt ist, nämlich Monoacidylderivate, Monoalkylidenderivate und Monoazoderivate mit Alkylhalogenen behandelt und die entstehenden Derivate der Amidoammoniumderivate durch Einwirkung von Säuren oder durch Reduction spaltet.
2. Anwendung des unter 1. geschützten Verfahrens zur Darstellung der Salze von p-Amidophenyltrimethylammonium und p-Amidophenyldiäthylmethylammonium aus p-Acetylamidodimethyl- bezw. -diäthylanilin; von m-Amidophenyltrimethylammonium aus m-Benzoylamidodimethylanilin, m-Acetylphenylendiamin, m-Acetylamidodimethylanilin; von m-Amidodimethyläthylammonium aus m-Acetylamidodimethylanilin; von p-Amidophenyltrimethylammonium aus p-Benzylidenamidodimethylanilin durch Methylirung und nachfolgende Spaltung durch Säuren; von m-Amidophenyltrimethylammonium aus Tetramethyl-m-m-diamidoazobenzol; von p-Amidophenyltrimethylammonium aus p-Dimethylamidoazobenzol durch Methylirung und nachfolgende Spaltung durch Reduction.

Nr. 88595. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 84893 vom 27. März 1895.

Vom 23. Juni 1895.

Im Hauptpatente und dem ersten Zusatzpatente Nr. 87976 ist die Oxydation einer Reihe von Farbstoffen der Anilinreihe zu entsprechenden Azofarbstoffen der Benzidinreihe beschrieben worden. Die hierbei zur Verwendung gekommenen Azofarbstoffe waren Monoazoverbindungen des Typus X—N=N—Y (wo X ein oxydables Radical von Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung, wie Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin, Anthranilsäure etc. und Y ein Amin oder Phenol oder Amidophenol bezw. eine Sulfosäure davon als zweiten Componenten bedeutet).

Es hat sich nun gezeigt, dass eine entsprechende Oxydation auch bei Dis- und Polyazofarbstoffen ausführbar ist, sofern diese sich von den oben bezeichneten ersten Componenten (Radical X) ableiten. Sowohl

1. secundäre Disazofarbstoffe des Typus


I. X—N=N—Z—N=N—Y

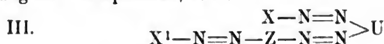
(wo Z das Radical eines Mittelcomponenten bedeutet, der weiter diazotirbare Amidoazoverbindungen liefert, z. B. α-Naphtylamin, Anilin) wie

2. primäre Diazofarbstoffe der Formel

II. 

(U = Endcomponent, welcher einen zweimaligen Eintritt einer Diazogruppe gestattet, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, X^1 = erster von X verschiedener Component, z. B. Sulfanilsäure, Naphthionsäure), ferner

3. Polyazofarbstoffe, welche einem der beiden Typen oder beiden zugleich entsprechen, z. B.

III. 

und

4. vom m-Phenylendiamin als erstem Componenten abgeleitete Disazofarbstoffe

liefern durch oxydative Verkettung zweier Molecüle mittelst des oxydablen Radicals X Farbstoffe der Benzidinreihe, welche sich von den Ausgangsmaterialien meist durch eine dunklere Nuance und durch ihre (eventuell gesteigerte) Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser unterscheiden.

Dass die Verknüpfung der beiden Molecüle der Ausgangsmaterialien (auch derjenigen des Typus II oder III) thatsächlich zu normalen Azofarbstoffen der Benzidingruppe führt, ist theils durch den Vergleich mit den entsprechenden direct dargestellten Congofarbstoffen, theils durch reductive Spaltung und Nachweis des so gebildeten Benzidins (Tolidins, Dianisidins) eigens nachgewiesen worden. So wurde z. B. Benzidin durch seine Reactionen (Sulfat) und Farbstoffbildung nachgewiesen bei reductiver Spaltung der Oxydationsfarbstoffe aus:

1. { Anilin, Naphthionsäure } m-Phenylendiamin,

2. { o-Toluidin, Sulfanilsäure } Resorcin,

3. { Anilin, Naphthionsäure } $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,

4. { Anilin-azo-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure-azo-, Sulfanilsäure-azo- } m-Phenylendiamin.

Eine Verkettung der mit X und X^1 bezeichneten Radicale ist ausgeschlossen, da als X^1 nur Radicale von nicht oxydablen ersten Componenten zur Anwendung kommen. Als solche kommen speciell Sulfanilsäure und Naphthionsäure in Betracht, deren Azoderivate nicht durch Oxydation in Congofarbstoffe übergehen.

Das Verfahren lehnt sich stets eng an dasjenige des Hauptpatentes und des ersten Zusatzes an. Dasselbe sei an folgenden Beispielen näher erläutert, welche sich vielfach variiren lassen.

Beispiel I.

Oxydation eines Farbstoffes des Typus I.

10 Thle. Amidoazobenzol-azo-β-naphtoldisulfosäure γ werden in 150 Thle. concentrirte Schwefelsäure bei — 5° eingerührt. Nach erfolgter Lösung werden unter fortgesetztem Rühren und Kühlen 3,0 Thle. Braunstein von 80 Proc., fein gemahlen, eingetragen. Sobald die anfänglich gelblich rothe Farbe der Lösung in ein Violett übergegangen ist, wird auf Eis gegossen, welchem zur Bindung etwa überschüssigen Mangansuperoxydes in früher besprochener Weise Natriumbisulfit zugesetzt ist. Die abgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltrirt, gewaschen, gepresst, ins Natronsalz übergeführt und dies event. durch Umlösen gereinigt. Dasselbe ist in Wasser löslich, färbt ungebeizte Baumwolle roth und löst sich in concentrirter Schwefelsäure violett.

In ähnlicher Weise erhält man z. B. aus den nachstehenden Disazoverbindungen weiter substantive Farbstoffe von den folgenden Eigenschaften:

(a = Löslichkeit, b = Färbung auf ungebeizter Baumwolle, c = Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure):

Ausgangsmaterial	Neuer Farbstoff		
	a	b	c
Amidoazobenzol-azo-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	löslich	blauviolett	blau
Amidoazo-o-toluol-azo-β-naphtoldisulfosäure R	„	violett	„
Amidoazo-o-toluol-azo-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	„	blau	„
o-Toluidin-azo-α-naphtylamin-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure	„	blauviolett	„
Anilin-azo-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure . .	„	blau	„
Anilin-azo-α_1-amido-β_1-naphtoläther-β_3-sulfosäure-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure	„	blaugrau	blaugrau
Anilin-azo-m-amidophenol-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure	„	rothbraun	violett
Anthranilsäure-azo-β_1 α_3-amidonaphtol-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure	„	violett	blau
Anilin-azo-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure-azo-β-naphtol	„	„	„
Anilin-azo-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure . .	„	violett-schwarz	blauviolett
Anilin-azo-α_1 α_4-amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure-azo-β-naphtol	„	schwarz	blau

Beispiel II.

Oxydation eines Farbstoffes des Typus II.

Ein Repräsentant dieses Typus ist das Anilin-azo-m-phenylendiamin und Primulin-azo-m-phenylendiamin.

Das Verfahren zur Oxydation dieses Farbstoffes schliesst sich eng an dasjenige des Beispiels I. an. Man erhält einen in Wasser löslichen Farbstoff, welcher Baumwolle substantiv rothbraun färbt und sich in concentrirter Schwefelsäure violett löst.

In ähnlicher Weise erhält man z. B. weiter aus:

Ausgangsmaterial	Neuer Farbstoff		
	a	b	c
Anilin-azo-m-phenylendiamin . . . . . . Dehydrothiotoluidinsulfosäure-m-phenylendiamin	löslich	rothbraun	violett
Anilin-azo-m-phenylendiamin . . . . . . Sulfanilsäure-azo-m-phenylendiamin . .	„	„	blau
Anilin- oder o-Toluidin-azo-m-phenylendiamin oder m-Toluylendiamin . . . . Naphthionsäure-azo-m-phenylendiamin od. m-Toluylendiamin	„	braunroth	violett
o-Anisidin-azo-m-phenylendiamin . . . . Naphthionsäure-azo-m-phenylendiamin . .	„	„	blau
Anilin- (oder o-Toluidin)-azo-resorcin . . Sulfanilsäure-azo-resorcin	„	braun	braun
o-Anisidin-azo-resorcin . . . . Sulfanilsäure-azo-resorcin	„	„	blauviolett
Anilin-azo-resorcin . . . . Naphthionsäure-azo-resorcin	„	„	„
o-Toluidin- oder (o-Anisidin)-azo-resorcin Sulfanilsäure-azo-resorcin	„	„	braunroth bezw. blauviolett
Anilin-azo-resorcin . . . . Amidosalicylsäure-azo-resorcin . . .	„	röthlich-braun	braungelb
o-Toluidin-azo-m-amidophenol . . . . Naphthionsäure-azo-m-amidophenol . . .	„	braun	violett
Anilin-azo-β_1-amido-α_3-naphtol . . . . . Naphthionsäure-azo-β_1-amido-α_3-naphtol .	„	„	„
Sulfanilsäure-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_3-sulfosäure . . . . Anilin-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_3-sulfosäure . .	„	grünschwarz	röthlich-schwarz
Sulfanilsäure-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfosäure . . . . Anilin-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfosäure .	„	„	violett-schwarz
Anilin-azo-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . . . . Naphthionsäure-azo-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	„	blauschwarz	blau

Beispiel III.

In wiederum analoger Weise lassen sich die oben bezeichneten Polyazofarbstoffe des Typus III. oxydiren:

Ausgangsmaterial	Neuer Farbstoff		
	a	b	c
Anilin-azo-m-phenylendiamin . . . . . . / Dehydrothiotoluidinsulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-m-phenylendiamin	löslich	braun	schwarzgrün
Anilin-azo-m-phenylendiamin . . . . . . / α-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-m-phenylendiamin	"	"	blauviolett
Anilin-azo-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin . . . . / Sulfanilsäure-azo-m-phenylendiamin . . .	"	violettbraun	violett

Beispiel IV.

Weiter ist das Verfahren auf solche Disazofarbstoffe anwendbar, welche sich von der Tetrazoverbindung des m-Phenylendiamins und 2 Mol. eines zweiten Componenten ableiten. So liefert der Farbstoff m-Phenylendiamin-azo-resorcin durch Oxydation ein in Alkali lösliches substantives Braun, das sich in concentrirter Schwefelsäure braunroth löst.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent und ersten Zusatzpatent verwendeten Monoazofarbstoffe der Anilinreihe aus Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung hier solche Dis- und Polyazofarbstoffe zur Verwendung bringt, welche ein gleiches Amin als primären Componenten enthalten.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man secundäre Diazofarbstoffe zur Anwendung bringt, welche sich vom Amidoazobenzol, Amidoazo-o-toluol, Anilin-azo-α-naphtylamin, Anilin-azo-α_1-naphtylamin-β_3- oder -β_4-sulfosäure, Anilin-azo-α_1-amido-β_1-naphtoläther und dessen Sulfosäuren, Anilin-azo-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, Anilin-azo-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure und Anilin-azo-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, sowie den entsprechenden o-Toluidincombinationen durch Weiterdiazotiren und Combiniren mit den im Hauptpatent und ersten Zusatzpatent genannten Endcomponenten ableiten.
3. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, nach welcher als Disazofarbstoffe die primären Disazofarbstoffe verwendet werden, welche aus Anilin-azo-m-

phenylendiamin oder m-toluylendiamin, Anilin-azo-resorcin, Anilin-azo-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2- und -α_3-sulfosäure und -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Anilin-azo-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, sowie den entsprechenden o-Toluidincombinationen durch Vereinigung mit der Diazoverbindung eines anderen primären Amins, wie Sulfanilsäure, Naphthionsäure, Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Primulin entstehen.

4. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, nach welcher als Polyazofarbstoffe solche primäre Azofarbstoffe zur Anwendung gelangen, welche sich von den in Anspruch 3. genannten primären Disazofarbstoffen dadurch ableiten, dass an die Stelle des darin enthaltenen Anilins etc. einer der in Anspruch 2. genannten secundären Disazokörper, wie Anilin-azo-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure, tritt, oder dass an die Stelle des weiter eingeführten Amins eine Amidoazoverbindung, wie α-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin tritt.

Nr. 88596. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation.

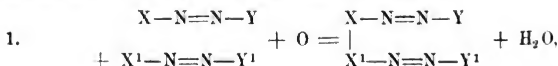
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 84893 vom 27. März 1895.

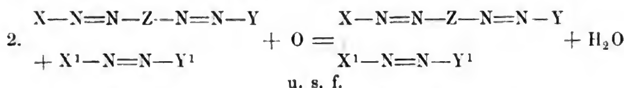
Vom 23. Juni 1895.

Die seither durch oxydative Verkettung zweier Molecüle eines Azokörpers der Anilinreihe — gleichviel ob einer Monoazo- oder primären odes secundären Disazo- oder einer Polyazoverbindung — dargestellten Azofarbstoffe (Azoverbindungen) der Benzidinreihe bestehen der Natur der Sache nach aus zwei gleichen Molecülhälften, sind also symmetrisch constituirt.

Es hat sich nun gezeigt, dass eine oxydative Verkettung auch dann ausführbar ist, wenn man an Stelle je zweier Molecüle des gleichen Ausgangsmaterials ein Gemisch gleicher Molecüle zweier von einander verschiedener Azokörper der Anilinreihe (mit freier Parastellung) in Anwendung bringt. Es entstehen dann bei Anwendung zweier Monoazokörper unsymmetrische oder gemischte Disazoverbindungen, und entsprechend aus einem Gemisch eines Mono- und Disazoproductes Trisazo-, aus einem solchen zweier Disazokörper gemischte Tetrakisazofarbstoffe u. s. f. gemäss folgenden Gleichungen:



1. $$\begin{matrix} X-N=N-Y \\ +\ X^1-N=N-Y^1 \end{matrix} + O = \begin{matrix} X-N=N-Y \\ | \\ X^1-N=N-Y^1 \end{matrix} + H_2O,$$



u. s. f.

Das Verfahren ist genau das gleiche, wie im Hauptpatente und in den seitherigen Zusatzpatenten beschrieben ist. Dasselbe sei durch folgende Beispiele erläutert.

I. Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes.

9 Thle. Anilin-azo-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure und 9 Thle. o-Toluidin-azo-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure werden in 300 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 9 Thln. Braunstein von 80 Proc. MnO_2 in der früher beschriebenen Weise der Oxydation unterworfen. Der entstehende Farbstoff ist von den Oxydationsproducten der einzelnen Bestandtheile des Gemisches vollständig verschieden; er ist in Wasser leicht löslich, färbt ungebeizte Baumwolle bordeauxfarben und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

II. Darstellung eines gemischten Trisazofarbstoffes.

12 Thle. des Disazofarbstoffes Amidoazo-o-toluolazo-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und 9 Thle. des Monoazofarbstoffes o-Toluidin-azo-naphthionsäure werden in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in vorbeschriebener Weise der Oxydation unterworfen. Der entstandene, in Wasser mit braunrother Farbe lösliche Trisazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violettroth und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Er ist, wie der erstbeschriebene Farbstoff des Beispiels I., weiter diazotirbar und combinirbar.

Zum Nachweise, dass die nach den gegebenen Beispielen dargestellten Producte thatsächlich durch oxydative Vereinigung ungleicher Ausgangsmaterialien entstanden sind (Schema a und b) und nicht etwa nur aus einem Gemisch der Oxydationsfarbstoffe der einzelnen Componenten (Schema 2a und 2b) bestehen, dient entweder successives Ausfärben aus gleicher Flotte (welche eventuell geeignete Zusätze enthält) oder fractionirte Fällung des Bruttofarbstoffes und Prüfung der einzelnen Fractionen. So würde z. B. der nach Beispiel I. dargestellte Farbstoff, wenn er nur ein Gemisch von 2a (Diaminschwarz RO) und 2b (Benzopurpurin 4B) repräsentirte, beim Ausfärben aus stark seifehaltiger und mit etwas verdünnter Natronlauge versetzter Flotte zuerst ganz rothe, späterhin successiv schwärzere Färbungen liefern (wie der directe Vergleich mit einer Mischung jener Farbstoffe zeigt). In Wirklichkeit sind indessen die successiven Ausfärbungen wesentlich gleichartig, so dass das Product nur in untergeordnetem Maasse die genannten symmetrischen Farbstoffe enthalten kann. Aehnliches gilt vom Farbstoff des Beispiels II. In anderen Fällen ist eine erheblichere Bildung von 2a und 2b neben a und b wahrzunehmen.

Das Verfahren ist in denjenigen Fällen nicht brauchbar, in welchen der eine Gemengtheil a wesentlich leichter als der andere b oxydirt wird, oder die Oxydation des letzteren mangelhaft verläuft, wie bei den Monoazofarbstoffen der Salicylsäure oder $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure, indem in solcheu Fällen a überwiegend oder ausschliesslich in 2a übergegangen sein kann, bevor b der Oxydation unterliegt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung unsymmetrischer Dis- und Polyazofarbstoffe der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes und der seitherigen Zusätze an Stelle je zweier Molecüle des gleichen Ausgangsmaterials ein Gemisch gleicher Molecüle zweier von einander verschiedener Azoverbindungen der Anilinreihe (mit freier Parastellung) verwendet.
2. In dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren die Verwendung von gleichen Molecülen Anilin-azo-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure und o-Toluidin-azo-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure zur Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes, sowie die Verwendung von Amidoazo-o-toluol-azo-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und o-Toluidin-azo-naphthionsäure zur Darstellung eines gemischten Trisazofarbstoffes.

Nr. 88597. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 84893 vom 27. März 1895.

Vom 17. Juli 1895.

Bei weiterer Bearbeitung des durch Patent Nr. 84893 und dessen Zusätze Nr. 87976, Nr. 88595 und Nr. 88596 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Benzidinfarbstoffen durch oxydative Verkettung von 2 Mol. einfacher Azofarbstoffe hat sich gezeigt, dass man die Oxydation anstatt durch chemische Mittel, wie Braunstein etc., auch in der Art vornehmen kann, dass man die betreffenden Azofarbstoffe in concentrirt schwefelsaurer Lösung der Einwirkung des elektrischen Stromes an der positiven Elektrode unterwirft.

Das Verfahren hat vor dem seither beschriebenen den Vortheil, dass eine Entfernung von durch die Oxydation in die Reaction eingeführten Salzen, z. B. Mangansalzen, nicht erforderlich ist, wodurch die Aufarbeitung vereinfacht wird.

Die Ausführung des Verfahrens sei an folgendem Beispiel näher erläutert, welches übrigens mannigfacher Variation fähig ist.

50 Thle. o-toluidin-azo-naphthionsaures Natron werden in 750 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in eine Thonzelle gebracht, in welcher sich eine als positiver Pol dienende (Platin-)Elek-

trode befindet. Die Thonzelle steht ihrerseits in einem Gefässe, welches mit concentrirter Schwefelsaure gefüllt ist und die negative Elektrode enthält. Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von etwa 5 bis 6 Volt und einer Stromdichte von etwa 4 Ampère pro Quadratdecimeter vorgenommen und wird bis zu der im Hauptpatente angegebenen Endreaction fortgeführt. Man giesst alsdann das Reactionsgemisch auf Eis, filtrirt, wäscht und führt in das Natronsalz über.

In ganz analoger Weise gestaltet sich die elektrolytische Oxydation anderer Azofarbstoffe oder Farbstoffgemische.

Patentanspruch: Die Ausführung des durch Patentanspruch 1. und 3. des Hauptpatentes, sowie durch die Ansprüche der Zusatzpatente Nr. 87976, Nr. 88595 und Nr. 88596 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe unter Anwendung von Elektricität als Oxydationsmittel in concentrirter Schwefelsäure.

Nr. 88846. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer secundärer Disazofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 11. März 1894.

Die Diazoverbindungen der sogenannten geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins (Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulinbase), sowie die Sulfosäuren dieser Thioderivate vereinigen sich mit der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 80878 erhältlichen β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure, sowie mit der sich ebenfalls vom β_1-Amido-α_3-naphtol ableitenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure (engl. Patent Nr. 2614/93) zu Amidoazokörpern, welche beim Weiterdiazotiren und Kuppeln mit Resorcin zu sehr werthvollen rothen bis rothvioletten Thiodisazofarbstoffen führen. Dieselben färben Baumwolle ohne Beize an und sind durch Echtheit gegen Alkalien und vorzugsweise gegen Licht ausgezeichnet.

Beispiel.

Farbstoff aus Dehydrothiotoluidin + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure + Resorcin.

24 kg Dehydrothio-p-toluidin werden in bekannter Weise diazotirt, worauf man die Diazoverbindung in eine gut gekühlte, mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 31,9 kg β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure einfliessen lässt. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des Zwischenproductes beendet. Man erwärmt noch auf ca. 80°, salzt aus und filtrirt. Sodann schlämmt man den Farbstoff wieder mit Wasser an, fügt 6,9 kg Nitrit und die entsprechende Menge Salzsäure zu und lässt 12 Stunden in der Kälte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirt man die entstandene Diazoverbindung ab und giebt sie zu einer mit

Soda alkalisch gemachten Lösung von 11 kg Resorcin. Man lässt abermals 12 Stunden stehen, erwärmt, salzt aus und isolirt den fertig gebildeten Disazofarbstoff in üblicher Weise durch Filtriren, Pressen und Trocknen.

Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein klares, blaustichiges Roth, welches sich durch sehr grosse Echtheit gegen Alkali und Licht auszeichnet.

In gleicher Weise erhält man auch die übrigen Farbstoffe, wenn man an Stelle des in obigem Beispiel verwendeten Dehydrothiotoluidins eines seiner oben genannten Analogen oder die Sulfosäuren eines dieser Derivate oder aber ein Gemenge solcher Thioproducte benutzt bezw. die β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure durch die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure ersetzt.

In der nachfolgenden Tabelle finden sich die Nuancen für die nach dem oben gekennzeichneten Verfahren darstellbaren Thiodisazofarbstoffe zusammengestellt:

Farbstoff aus:		Nuance:
Dehydrothiotoluidin	+ β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfo- bezw. -$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure + Resorcin	blaustichig roth
Primulinbasis		blauroth
Dehydrothioxylidin		rothviolett
Dehydrothiotoluidinsulfosäure		blauroth
Primulin		blauroth
Dehydrothioxylidinsulfosäure		violetttroth

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct anfärbenden secundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins bezw. die Sulfosäuren dieser Derivate mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bezw. -$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure combinirt und die entstehenden Amidoazoproducte diazotirt und mit Resorcin vereinigt.

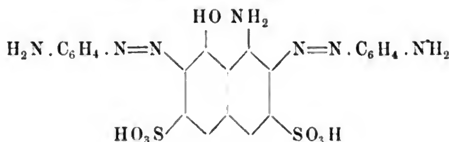
Nr. 88848. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von direct färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 84390 vom 21. Februar 1895.

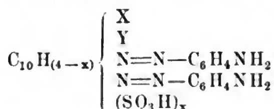
Vom 11. April 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 ist ein Verfahren beschrieben zur Herstellung direct färbender Azofarbstoffe, welches darin besteht, dass man die Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitution:



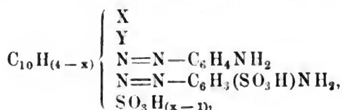
mit Aminen, Phenolen etc. combinirt.

In der Patentschrift Nr. 86199 ist dann gezeigt, dass ganz allgemein die mittelst 2 Mol p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:



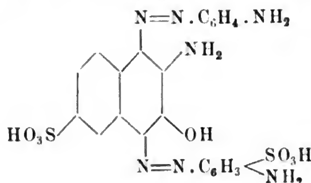
durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe übergeführt werden können, deren äusserst werthvolle Eigenschaften darauf zurückzuführen sind, dass sie den Complex (Naphtalinderivat + 2 Mol. p-Phenylendiaminrest) enthalten.

Bei weiterer Ausbildung dieser Verfahren hat sich, wie in der Patentschrift Nr. 86915 gezeigt ist, ergeben, dass man Farbstoffe von denselben werthvollen Eigenschaften erhält, wenn man die mit den vorgenannten Producten isomeren Substanzen der allgemeinen Formel:



die mittelst 1 Mol. p-Nitranilinsulfosäure und 1 Mol. p-Nitranilin aus gewissen Naphtalinderivaten erhalten werden, nach dem Tetrazotiren mit m-Toluylendiamin combinirt.

So erhält man Farbstoffe von ähnlichen werthvollen Eigenschaften, wenn man an Stelle der in dem Verfahren des Patentes Nr. 86915 benutzten Tetrazoverbindung ausgeht von der Tetrazoverbindung der Substanz nachfolgender Constitution:

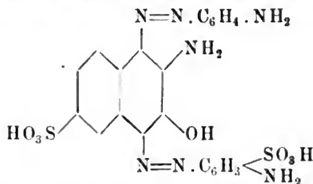


Dieses Product lässt sich herstellen aus $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure durch Combination mit je 1 Mol. p-Nitrodiazobenzolsulfosäure und p-Nitrodiazobenzol und darauf folgende Reduction.

Um aus demselben den neuen Farbstoff herzustellen, verfährt man beispielsweise wie folgt:

14 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden mittelst 3,5 kg Nitrit in salzsaurer Lösung in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblaue Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein metallisch glänzendes Pulver dar, das wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem mit blauer Farbe löslich ist. Aus der wässerigen Lösung wird derselbe von Alkalien ohne Farbenumschlag theilweise gefällt; vollständig schlagen Mineralsäuren die freie Farbsäure in blauschwarzen Flocken nieder. In Alkohol ist der neue Farbstoff unlöslich; derselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die Lösung wird beim Verdünnen erst violettblau, dann fallen braunviolette Flocken aus; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- und Seifenbade intensiv blauschwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 84390 und dessen Zusätzen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

Nr. 88949. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung haltbarer Diazosalze.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann und Dr. Ad. Feer in St. Blasien.

Vom 26. Juli 1894.

Koenigs hat zuerst unter Benutzung einer aromatischen Säure eine beständige Verbindung des Diazobenzols dargestellt, und es ist

dieses Princip auch nach der Patentschrift Nr. 81039 zur Darstellung von beständigen Salzen des diazotirten Benzidins und Tolidins zur Anwendung gelangt.

Entsprechend vorliegender Erfindung können nicht nur haltbare, sondern auch wegen ihrer genügenden Löslichkeit für Färberei und Druckerei geeignete Diazosalze bezw. Polyazosalze gewonnen werden, indem man Diazobasen mit Nitrobenzolsulfonsäure und deren Homologen verbindet.

Die Darstellung wird ausgeführt durch sogen. doppelte Umsetzung.

Die Amine werden in möglichst concentrirter Lösung mit Schwefelsäure diazotirt, ein Ueberschuss derselben mit Kreide entfernt und die abfiltrirte Lösung der Diazosulfate zu der äquivalenten Menge nitrobenzolsulfonsaurem Natron in möglichst wenig Wasser gelöst zugefügt. Das beständige Diazosalz fällt meist sofort krystallinisch aus; ein Zusatz von Salz vervollständigt häufig seine Fällung. Nach einigem Stehen wird filtrirt und bei 40 bis 50° getrocknet.

Die Salze der Nitrobenzolsulfonsäure mit den Diazokörpern sind weisse, schön krystallinische Körper, auch dasjenige des Nitrodiazobenzols ist weiss. Sie sind vermöge der grossen Acidität der Nitrosulfonsäure sehr beständig und zeigen eine zum Zweck der Färberei und Druckerei genügende Löslichkeit. Aus warmem Wasser lassen sie sich sehr schön umkrystallisiren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie unter Zersetzung, blähen sich auf und verglimmen ohne Verpuffung.

Beispiele.

I. α-Diazonaphtalinnitrobenzolsulfonsäure.

145 kg α-Naphtylamin werden mit 200 kg heissem Wasser versetzt und nach dem Schmelzen des Naphtylamins 100 kg Schwefelsäure (90 proc.) und 200 kg Wasser zugefügt.

Nach dem Erkalten versetzt man mit 300 kg Eis und diazotirt mit einer Lösung von 75 kg Nitrit in 200 kg Wasser.

Nach dem Diazotiren neutralisirt man mit 80 kg Kreide, filtrirt und fügt das Filtrat zu einer Lösung von 230 kg nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 500 kg Wasser.

Die Fällung wird durch Zusatz von 50 kg Glaubersalz vervollständigt, dann filtrirt und bei 35 bis 40° getrocknet.

II. Tetrazodianisolnitrobenzolsulfonsäure.

121 kg Dianisidin werden mit 100 kg Wasser, 121 kg Schwefelsäure (100 proc.) und 500 kg Eis gemischt und mit 75 kg Nitrit in 200 kg Wasser diazotirt. Die Diazolösung wird zu einer Lösung von 230 kg nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 500 kg Wasser gegeben und 100 kg Glaubersalz zugefügt. Nach längerem Stehen wird filtrirt und verfahren wie oben.

III. p-Nitrodiazobenzolnitrobenzolsulfonsäure.

138 kg p-Nitranilin werden angeteigt mit 75 kg Nitrit und 150 kg Wasser und dieser Teig wird langsam eingetragen in ein Gemisch von 150 kg Schwefelsäure (100 proc.) mit 500 kg Eis. Die erhaltene Diazolösung wird mit 35 kg Kreide abgestumpft und zu einer Lösung von 240 kg nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 480 kg Wasser gegeben. Es bildet sich alsbald das haltbare Diazosalz in Form eines schönen, weissen krystallinischen Niederschlages, der abfiltrirt und bei 35 bis 40° getrocknet wird.

IV. β-Diazonaphtalinnitrobenzolsulfonsäure.

145 kg β-Naphtylamin, fein gepulvert, werden angeteigt mit 800 kg Wasser und 200 kg Schwefelsäure (100 proc.) und unter Zusatz von Eis diazotirt mit 75 kg Nitrit, gelöst in 150 kg Wasser. Die Diazolösung wird abgestumpft mit 80 kg Kreide, filtrirt und zu einer Lösung von 240 kg nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 400 kg Wasser zugefügt. Der entstandene reichliche Niederschlag wird abfiltrirt und bei 35 bis 40° getrocknet.

Die in dieser Weise darstellbaren neuen Verbindungen kommen in der Färberei und Druckerei zur Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser zur Verwendung.

Das Farbbad wird mit Hülfe der neuen Körper einfach dadurch hergestellt, dass man dieselben in Wasser löst, die Druckfarbe durch Lösung in der Verdickung.

Patentanspruch: Die Darstellung haltbarer Diazo- und Polyazosalze der Nitrobenzolsulfonsäure und deren Homologen durch Umsetzung der nitrobenzolsulfonsauren Alkalisalze mit den Diazo- und Polyazosulfaten.

Nr. 89091. Cl. 22. Darstellung gelber bis rother Azofarbstoffe aus m-Nitranilinsulfosäure des Patentes Nr. 86097.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 27. Juni 1895.

Azofarbstoffe aus Nitranilinsulfosäuren haben bisher in der Färberei keine Verwendung gefunden. Vor der durch Patent Nr. 86097 geschützten Erfindung der m-Nitranilinsulfosäure aus m-Dinitrobenzol war von Nitranilinsulfosäuren nur die des o-Nitranilins technisch zugänglich; die Herstellungsweise der bislang bekannten m-Nitranilinsulfosäure (Ann. 205, 102) gestattet eine praktische Verwendung nicht. Durch Anwendung der aus m-Dinitrobenzol gemäss Patent Nr. 86097 hergestellten m-Nitranilinsulfosäure ist es nun gelungen, Azofarbstoffe darzustellen, welche vor den entsprechenden bekannten Farbstoffen sowohl aus o-Nitranilinsulfosäure, als auch aus m-Nitranilin bedeutende Vorzüge besitzen.

m-Nitranilinsulfosäure +	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Wolle
Amidonaphtolsulfosäure G	Braunes Pulver	Bläulichroth	Unverändert	Orangebraun	Orangeroth	Bläulichroth
Amidonaphtolsulfosäure Patent Nr. 55023	Braunes Pulver	Bläulichroth	Etwas blauer	Bläulichroth	Unverändert	Bläulichroth
Chromotropsäure	Röthlichbraunes Pulver	Gelbroth	Bläulichroth	Violett	Roth	Roth
Dioxynaphtalinsulfosäure S	Grünschwarzes Pulver	Trübes Roth	Blauroth	Violett	Braunroth	Blauroth
Naphthionsäure	Braunes Pulver	Braungelb	Unverändert	Bläulichroth	Unverändert	Stumpfes Gelbroth
β-Naphtolsulfosäure F	Braunrothes Pulver	Goldgelb	Braunroth	Gelbroth	Goldgelb	Gelblichorange
α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure	Rothes Pulver	Goldgelb	Braunroth	Orange	Goldgelb	Gelblichorange
α-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther	Braunrothes Pulver	Orange	Fuchsinroth	Roth	Braungelb	Orange
β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure	Orangerothes Pulver	Goldgelb	Gelbbraun	Orange	Braungelb	Gelb
Salicylsäure	Braungelbes Pulver	Grünlichgelb	Orange	Gelb	Grünlichgelb	Grünlichbraungelb
β-Oxynaphtoësäure	Braunrothes Pulver	Bräunlichgelb	Braunroth	Blauroth	Braune Fällung	Bräunlichorange
Dimethylanilin	Braunrothes Pulver	Orange	Unverändert	Gelbbraun	Rothorange	Orange
Diäthylanilin	Braunrothes Pulver	Rothorange	Unverändert	Gelbbraun	Gelbroth	Orange
Diphenylamin	Rothbraunes Pulver	Bräunlichgelb	Unverändert	Rothviolett	Unverändert	Orange
Methylbenzylanilin	Bordeauxrothes Pulver	Orange	Unverändert	Gelbbraun	Bläulichroth	Orange
m-Phenylendiamin	Rothbraunes Pulver	Bräunlichgelb	Unverändert	Bräunlichgelb	Braungelbe Fällung	Gelbbraun
m-Toluylendiamin	Dunkelrothbraunes Pulver	Gelbbraun	Unverändert	Orangebraun	Braune Fällung	Gelbbraun
Methyldiphenylamin	Orangerothes Pulver	Orange	Unverändert	Blauroth	Unverändert	Orange
Phenyl-β-naphtylamin	Orangebraunes Pulver	Bräunlichroth	Unverändert	Braunroth	Braune Fällung	Stumpfes Roth

So zeichnen sich z. B. die beiden Farbstoffe aus der diazotirten neuen m-Nitranilinsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäure G bezw. Dimethylanilin vor den entsprechenden o-Nitranilinsulfosäurefarbstoffen nicht nur durch verhältnissmässig grössere Reinheit der Nuance, sondern auch ganz besonders durch grössere Beständigkeit gegen Alkali aus; so ist auch z. B. der Farbstoff aus diazotirter m-Nitranilinsulfosäure und Chromotropsäure alkalibeständiger als der entsprechende Farbstoff aus o-Nitranilinsulfosäure, und seine Nuance wesentlich lebhafter. Vergleicht man den im Handel befindlichen Farbstoff aus m-Nitrodiazobenzol und Salicylsäure mit dem entsprechenden Farbstoff aus diazotirter m-Nitranilinsulfosäure, so ergeben sich für den letztgenannten Farbstoff Vorzüge, welche in erheblich grösserer Farbkraft, insbesondere aber in der Wasserechtheit bestehen; letztere ist bei dem die Sulfogruppe enthaltenden Farbstoff so gut wie vollkommen.

Die Darstellung der neuen Farbstoffe geschieht in der Weise, dass man die schwer lösliche Diazoverbindung der genannten m-Nitranilinsulfosäure je nach Wahl der Componente in saurer oder alkalischer Lösung auf Oxy- oder Amidoderivate der Benzol- oder Naphtalinreihe oder Sulfo- und Carbonsäuren von solchen einwirken lässt.

Beispiel: 2,18 kg m-Nitranilinsulfosäure werden mit 1,2 kg Salzsäure und der nöthigen Menge Wasser zu einer dünnen Paste verrührt und bei gewönnlicher Temperatur allmälig in eine Lösung von 0,69 kg Natriumnitrit zufliessen gelassen. Die so gebildete Diazoverbindung lässt man zu 2,39 kg Amidonaphtolsulfosäure G fliessen, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt worden ist. Sofort färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. Nach längerem Rühren wird der Farbstoff durch Neutralisiren der Lösung mit Soda in das Natronsalz übergeführt und dieses durch Kochsalz in üblicher Weise abgeschieden. In getrockneter Form stellt der Farbstoff ein braunes Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit schöner rother Farbe löst. Er färbt Wolle blaustichig roth, egalisirt gut auf der Faser und die Färbung ist sehr alkalibeständig.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der m-Nitranilinsulfosäure des Patentes Nr. 86097 auf Oxy- oder Amidoderivate oder Amidoxyderivate der Benzol- oder Naphtalinreihe oder Sulfo- und Carbonsäuren von solchen einwirken lässt, unter Anwendung folgender Combinationen:

m-Nitranilinsulfosäure (diaz.) +

Amidonaphtolmonosulfosäure G,
Amidonaphtoldisulfosäure Patent Nr. 53023,
Chromotropsäure,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S,

Naphthionsäure,
β-Naphtolsulfosäure F,
β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure,
α-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther,

m-Nitranilinsulfosäure (diaz.) +

β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure,	Methyldiphenylamin,
Salicylsäure,	Methylbenzylanilin,
β-Oxynaphtoësäure,	m-Phenylendiamin,
Dimethylanilin,	m-Toluylendiamin,
Diäthylanilin,	Phenyl-β-naphtylamin.

Nr. 89244. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Nitro-p-amidobenzaldehyd.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 4. Februar 1896.

Wir haben gefunden, dass eine glatte Nitrirung des p-Amidobenzaldehyds zu erreichen ist, wenn dieser Aldehyd in Form von leicht spaltbaren Substitutionsproducten der allgemeinen Formel



$$NH_2C_6H_4CH:NR,$$

in denen der Aldehydsauerstoff durch einen zweiwerthigen Rest ersetzt ist, dem üblichen Nitrirungsprocess unterworfen wird. Als derartige Verbindungen sind in erster Linie die Benzylidenverbindungen aus p-Amidobenzaldehyd und primären aromatischen Basen anzusehen.

In dem D. R.-P. Nr. 72173, Cl. 22, sind die Benzylidenverbindungen aus Benzaldehyd und aromatischen Monaminen benutzt worden um eine glatte Nitrirung der durch diese Combination gewissermaassen tertiär gemachten Amine zu erreichen. Vorliegendes Verfahren, welches von amidosubstituirtem Benzaldehyd ausgeht, bezweckt nicht, wie jenes, eine Nitrirung des mit dem Aldehyd verbundenen Amins, sondern des Aldehydkerns. Während das Princip des Verfahrens des D. R.-P. Nr. 72173 darin besteht, dass die der Nitrirung im Wege stehende primäre Amidogruppe des zu nitrirenden Bestandtheiles vorübergehend tertiär sein muss, bleibt sie bei dem vorliegenden Verfahren primär.

Wir sind zur Festlegung der für unsere Zwecke störend wirkenden Aldehydgruppe in der Auswahl der zu benutzenden Amine lediglich durch die Anforderungen beschränkt, welche die gewerbliche Praxis in calculatorischer Hinsicht an ein technisches Verfahren stellt.

Beispiel: 19,6 kg p-Amidobenzylidenanilin werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Die Temperatur kann dabei auf 30 bis 40° steigen, ohne dass dadurch eine Spaltung der Verbindung erfolgt. In diese Lösung lässt man unter guter Kühlung 50,4 kg Mischsäure von 25 Proc. HNO_3 einlaufen, wobei die Temperatur möglichst nicht über 5 bis 6° C. steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird nach vollendeter Nitrirung in Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich der neue Aldehyd in gelben Flocken aus, welche abfiltrirt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Mit demselben Erfolg können die Benzylidenverbindungen aus p-Amidobenzaldehyd und anderen primären aromatischen Basen oder Nitraminen zur Nitrirung verwendet werden. Am Resultat wird ebensowenig etwas geändert, wenn die Schwefelsäure von 66° B. durch Monohydrat und die Nitrirsäure durch Kali- oder Natronsalpeter ersetzt werden.

Nach obigem Verfahren dargestellt, bildet der neue Nitroamidobenzaldehyd ein gelbes krystallinisches Pulver. Er kann leicht durch Krystallisation aus Aceton oder Alkohol rein erhalten werden und bildet lange, gelbe Spiesse vom Schmelzp. 170°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für den Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Nitroamidobenzaldehyd sprechen:

		N
Berechnet für $\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}>C_6H_3CHO-H_2O$	. .	= 18,92 Proc.
Gefunden	. . . .	= 18,52 „

Der Nitro-p-amidobenzaldehyd (bezw. seine Anhydroverbindung. wie nach obiger Analyse anzunehmen) hat die basischen Eigenschaften des p-Amidobenzaldehyds eingebüsst. Er ist so gut wie unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und ebenso in Wasser. In verdünnter Natronlauge ist der Aldehyd schon in der Kälte, vollständig bei schwachem Erwärmen löslich; ebenso erfolgt vollständige Lösung des Nitro-p-amidobenzaldehyds beim Erwärmen mit Natriumbisulfitlösung. Verdünnte Mineralsäuren scheiden den Aldehyd aus letzterem Lösungsmittel nach dem Verjagen der schwefligen Säure in Krystallen wieder aus.

Technisch wichtig ist die Fähigkeit des neuen Aldehyds, mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe zu bilden. So entsteht z. B. bei der Condensation des Aldehyds mit Dimethylanilin eine Leukobase, welche aus Benzol-Alkohol in rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 202° krystallisirt; sie liefert mit Bleisuperoxyd oxydirt einen grünen Farbstoff, ihr Reductionsproduct einen reinblauen Farbstoff von hohem technischen Werth.

Patentanspruch: Das Verfahren der Darstellung eines Nitro-p-amidobenzaldehyds durch Nitrirung der aus Para-Amidobenzaldehyd und primären aromatischen Aminen erhältlichen Benzylidenverbindungen vom Typus $NH_2C_6H_4CH:NR$.

Nr. 89285. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. Mai 1894.

Die Chromotropsäure besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. Diazoverbindung zu vereinigen. Die so erhältlichen Disazofarbstoffe sind der Gegenstand des Patentes Nr. 59161.

Es hat sich nun gezeigt, dass, wenn man an Stelle eines zweiten Moleculs Diazoverbindung 1 Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken lässt und die so entstehenden Zwischenkörper, welche noch die Eigenschaft einer Diazoverbindung besitzen, mit kuppelungsfähigen Basen, Phenolen, Naphtolen, sowie deren Carbon- und Sulfosäuren zusammenbringt, man neue Trisazofarbstoffe von grossem technischen Werth erhält. Bei der Darstellung dieser Farbstoffe kann man auf dreierlei Weise verfahren:

1. indem man das Zwischenproduct aus der Tetrazolösung und dem Chromotropazofarbstoff (erhalten nach dem Verfahren des Patentes Nr. 69095 aus Chromotropsäure und einer Diazoverbindung) herstellt und auf dieses die letzte Kuppelungssubstanz (Amin, Phenol, Naphtol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren) einwirken lässt, oder

2. indem man das Zwischenproduct aus der Tetrazolösung und dem Amin, Phenol etc. (bei Verwendung von Amidonaphtolsulfosäure G und Amidonaphtoldisulfosäure H unter Benutzung der Verfahren der Patente Nr. 57857 bezw. 70201) darstellt und dieses Zwischenproduct mit dem einfachen Chromotropsäureazofarbstoffe weiter kuppelt;

3. kann man auf die eine oder die andere Weise den Tetrazofarbstoff aus der Tetrazolösung, der Chromotropsäure und dem Amin, Phenol, Naphtol etc. darstellen und auf diesen 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lassen, die dann in die bereits einmal gekuppelte Chromotropsäure eingreift. Für die dritte Darstellungsweise kommen nur diejenigen Trisazofarbstoffe in Betracht, welche als zweite Kuppelsubstanz ein Amin, Phenol, Naphtol etc. enthalten, das sich nur mit einer Diazoverbindung kuppeln lässt.

Die neuen Farbstoffe färben Baumwolle direct und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen Baumwollfarbstoffen durch grössere Seife- und Lichtechtheit aus. Diejenigen Combinationen, welche als zweite Kuppelungssubstanz eine diazotirbare Amidoverbindung enthalten, liefern, auf der Faser weiter diazotirt, mit den gewöhnlichen Entwicklern violette bis tiefschwarze Nuancen von ganz hervorragender Seifeechtheit.

Beispiele:

I. Die mit 30 kg Soda versetzte Lösung des nach dem Verfahren des Patentes Nr. 69095 dargestellten Monoazofarbstoffes aus diazotirten 9,3 kg Anilin und der entsprechenden Menge Chromotropsäure wird bei niederer Temperatur unter gutem Rühren in eine Tetrazolösung aus 18,4 kg Benzidin gegossen (oder man lässt die Tetrazolösung in die mit Soda versetzte Lösung des Monoazofarbstoffes fliessen, auch kann man die Lösung der Soda nachträglich zum Gemisch der Tetrazolösung mit der Lösung des Monoazofarbstoffes zusetzen). Es bildet sich hierbei ein dunkelviolett gefärbtes Zwischenproduct, das sich zum Theil ausscheidet. Wenn die Bildung des Zwischenproductes

beendet, lässt man 14 kg Salicylsäure, mit 20 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser gelöst, zufliessen (oder man giebt das Zwischenproduct in die Lösung der Salicylsäure). Nach 12stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendigt und der Farbstoff wird auf die gewöhnliche Weise isolirt und gereinigt.

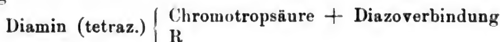
II. 13,8 kg Salicylsäure werden mit 40 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren in eine Tetrazolösung aus 18,4 kg Benzidin eingegossen. Es bildet sich ein gelbbraunes, fast unlösliches Zwischenproduct. Unter kräftigem Rühren lässt man in die Aufschwemmung des Zwischenkörpers die mit 10 kg Soda versetzte Lösung des aus diazotirten 9,3 kg Anilin und der entsprechenden Menge Chromotropsäure nach dem Verfahren des Patentes Nr. 69095 gebildeten Monoazofarbstoffes zufliefsen.

III. In die aus 18,4 kg Benzidin hergestellte Tetrazolösung lässt man die mit 30 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser gelösten 36,4 kg chromotropsaures Natron einfliessen und giebt, wenn die Bildung des Zwischenkörpers beendet, 14 kg Salicylsäure, mit 20 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser gelöst, hinzu (oder man bereitet zuerst nach II. das Zwischenproduct aus Tetrazolösung und Salicylsäure und lässt die mit Soda versetzte Lösung der Chromotropsäure hinzufliessen).

Hierbei bildet sich der braunviolette gemischte Tetrazofarbstoff, welcher die Flüssigkeit zu einem Brei verdickt. Man lässt nun nach mehrstündigem Rühren die Lösung von diazotirten 9,3 kg Anilin hinzufliessen, wobei sich der gewünschte Trisazofarbstoff bildet.

An Stelle des in dem Beispiele angeführten Benzidins kann eine entsprechende Menge Tolidin, Dianisidin etc., an Stelle des Anilins jedes andere Amin, welches eine kuppelungsfähige Diazoverbindung liefert, und an Stelle der Salicylsäure irgend ein anderes Phenol, Amin, Naphtol oder deren Carbon- oder Sulfosäuren treten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der nachstehend aufgeführten gemischten Trisazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung



für Wolle und Baumwolle, darin bestehend,

a) dass man 1 Mol. des Monoazofarbstoffs — gebildet aus 1 Mol. Chromotropsäure und 1 Mol. Diazoverbindung, wie er nach Patent Nr. 69095 erhältlich ist — mit 1 Mol. Tetrazoverbindung combinirt und dann den so gebildeten Zwischenkörper mit 1 Mol. der betreffenden, im Schema mit R bezeichneten kuppelungsfähigen Substanz vereinigt, oder

b) dass man 1 Mol. des nach Patent Nr. 69095 erhältlichen Monoazofarbstoffs mit 1 Mol. des durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der betreffenden, im Schema

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Salicylsäure	Grauschwarzes Pulver	Blauviolett	Pfaublau	Bräunlicher Niederschlag	Grau
Chromotropsäure — Anilin (diaz.) m-Toluylendiamin	Grauschwarzes Pulver	Trübviolett	Pfaublau	Röthlichbrauner Niederschlag	Braunviolett bis Schwarz
Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes Pulver	Blauviolett	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Grauviolett
Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blau	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Blau
Chromotropsäure — p-Nitranilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfoäure G	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Violett	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Grauviolett bis Schwarz
Chromotropsäure — p-Nitranilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Grauschwarzes Pulver	Violett	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Grau
Chromotropsäure — p-Nitranilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Graublau
Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Grauschwarzes Pulver	Grauviolett	Blau	Violetter Niederschlag	Braunviolett bis Schwarz
Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Violetter Niederschlag	Grau
Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blau	Blau	Blauer Niederschlag	Blau
Chromotropsäure — p-Amidosalicylsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Röthlichschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Blauer Niederschlag	Röthlichblau
Chromotropsäure — p-Amidoazobenzol (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Grauviolett	Trübblau	Grauvioletter Niederschlag	Grau

		Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Salicylsäure	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Graublau	Trübblau	Grauvioletter Niederschlag	Grüngrau
	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) m-Toluylendiamin	Grauschwarzes Pulver	Braunviolett	Röthlichblau	Braunvioletter Niederschlag	Grauviolett
	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Violetter Niederschlag	Grauviolett
	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Grauschwarzes Pulver	Blauviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Graublau
	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Grauschwarzes Pulver	Braunviolett	Blau	Braunvioletter Niederschlag	Braunviolett
	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) β-Naphtol	Grünbraunes Pulver mit Metallglanz	Violett	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Braunviolett
	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes Pulver	Blauviolett	Blau	Rothvioletter Niederschlag	Röthlichblauschwarz
	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunes Pulver mit Metallglanz	Röthlichblau	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Graublau
	Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.) Salicylsäure	Grauschwarzes Pulver	Blauviolett	Blau	Röthlichblauer Niederschlag	Blauviolett
	Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.) m-Phenylendiamin	Grauschwarzes Pulver mit Metallglanz	Trübes Violett	Röthlichblau	Violetter Niederschlag	Braunviolett
	Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.) β-Naphtol	Grauschwarzes Pulver	Blauviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Blauviolett
	Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Braunviolett

		Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Grauschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Schwarzblau
	Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Grauschwarzes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Schwarzblau
Tolidin +	Chromotropsäure — Anilin (diaz.) m-Toluylendiamin	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Braunviolett	Grünblau	Braunvioletter Niederschlag	Braunviolett bis Schwarz
	Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Schwarzbraunes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Trübblau	Rothvioletter Niederschlag	Graublau
	Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Schwarzbraunes Pulver mit Metallglanz	Blauviolett	Trübblau	Violetter Niederschlag	Röthlichblau
	Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Grünschwarzes Pulver mit Metallglanz	Braunviolett	Röthlichblau	Grauvioletter Niederschlag	Braunviolett
	Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Grauschwarzes Pulver	Blauviolett	Indigblau	Blauvioletter Niederschlag	Blaugrau
	Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Grauschwarzes Pulver	Röthlichblau	Trübblau	Röthlichblauer Niederschlag	Blau
	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) m-Toluylendiamin	Grauschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Trübes Rothviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Braunviolett
	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes Pulver mit Metallglanz	Violett	Blau	Violetter Niederschlag	Braunviolett

		Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Blauviolett	Blau	Violetter Niederschlag	Blau
Tolidin +	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin —	Grauschwarzes schwach metallglänzendes Pulver	Trübes Rothviolett	Trübblau	Violetter Niederschlag	Braunviolett
Tolidin +	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) β-Naphtol	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Violett	Blau	Blauvioletter Niederschlag	Violett
Tolidin +	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Indigblau	Blauvioletter Niederschlag	Grauviolett
Tolidin +	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	Röthlichblau	Trübblau	Blauvioletter Niederschlag	Graublau
Dianisidin +	Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Grünlichtrübblau	Blauvioletter Niederschlag	Blau
Dianisidin +	Chromotropsäure — Anilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Grünlichtrübblau	Röthlichblauer Niederschlag	Blau
Dianisidin +	Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H —	Grauschwarzes Pulver	Blau	Pfaublau	Blauer Niederschlag	Blau
Dianisidin +	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G	Dunkelbraunes schwach metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Grünlichblau	Röthlichblauer Niederschlag	Röthlichblau
Dianisidin +	Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Dunkelrothbraunes Pulver mit schwachem Metallglanz	Blau	Grünlichblau	Blauer Niederschlag	Röthlichblau
Dianisidin +	Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Dunkelviolettgraues Pulver	Blau	Blau	Blauer Niederschlag	Blau

mit R bezeichneten Substanz gebildeten Zwischenkörpers vereinigt, oder

c) dass man auf den Tetrazofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. der Tetrazolösung mit 1 Mol. Chromotropsäure und 1 Mol. der betreffenden, im Schema mit R bezeichneten Substanz, 1 Mol. der betreffenden, im Schema mit R bezeichneten Substanz, 1 Mol. der Diazoverbindung einwirken lässt.

Soweit bei Herstellung nachfolgender Combinationen die aus Amidonaphtolsulfosäure G bezw. Amidonaphtolsulfosäure H dargestellten, in den Patentschriften Nr. 57857 bezw. Nr. 70201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.

Benzidin + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Salicylsäure,

" + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Amidonaphtolsulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — p-Nitranilin (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — p-Nitranilin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)

" + { Chromotropsäure — p-Nitranilin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfanilsäure H,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.),
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — p-Amidosalicylsäure (diaz.)
p-Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — Amidoazobenzol (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Salicylsäure,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

Benzidin + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
β-Naphtol,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
Amidonaphtolsulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)
Salicylsäure,

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)
m-Phenylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)
β-Naphtol,

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.),
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

" + { Chromotropsäure — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

Tolidin + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

Tolidin + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
m-Toluylendiamin,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
β-Naphtol,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

Dianisidin + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — Anilin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Chromotropsäure — α-Naphtylamin (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H,

" + { Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.)
Amidonaphtoldisulfosäure H.

Nr. 89346. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mittelst der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 88391 vom 1. December 1893.

Vom 6. Mai 1894.

In weiterer Verfolgung der durch das Patent Nr. 88391 geschützten Erfindung wurde gefunden, dass die nachstehend aufgeführten Combinationen Farbstoffe von derselben Bedeutung sind, wie diejenigen des Hauptpatentes.

Die Darstellungsweise der neuen Farbstoffe und ihre Eigenschaften sind denen der Farbstoffe des Patentes Nr. 88391 völlig analog.

Ihre charakteristischen Eigenschaften sind in nachfolgender Weise übersichtlich zusammengestellt.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + o-Amidosalicylsäure (diaz.)} α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Blauroth	Fuchsinroth	Blau	Rothviolette Fällung	Violett
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Amidosalicylsäure (diaz.)} α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Blauroth	Roth	Blau	Rothviolette Fällung	Violett
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Röthlichgraues metallglänzendes Pulver	Graublau	Röthlichblau	Blau	Blauviolette Fällung	Grünlichgraublau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Salicylsäure	Röthlichgraues metallglänzendes Pulver	Trübblau	Trübblauviolett	Blau	Graublaue Fällung	Grünlichgraublau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Graues Pulver	Graublau	Grauviolett	Blau	Graublaue Fällung	Grünlichgraublau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Salicylsäure	Braunes metallglänzendes Pulver	Trübblau	Trübblauviolett	Trübblau	Graublaue Fällung	Graublau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 52023)	Braunes metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Violett	Blau	Violette Fällung	Grünlichgraublau
Diphenetidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Salicylsäure	Graues metallglänzendes Pulver	Trübviolett	Trübblauroth	Blau	Violette Fällung	Grünlichgraublau

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Diphenetidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Violett	Trübblauroth	Blau	Rothviolette Fällung	Blau
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Salicylsäure	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Violett	Braun	Rothviolett	Trübrothviolette Fällung	Graugrün
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Naphthionsäure	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Trübroth	Trübroth	Graublau	Trübviolette Fällung	Blaugrau
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Amidonaphtolmonosulfosäure G	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Trübblauviolett	Trübrothviolett	Blau	Rothviolette Fällung	Grau
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Graues Pulver	Schwarzviolett	Trübblauroth	Blau	Rothviolette Fällung	Blaugrau
Benzidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Amidonaphtoldisulfosäure H	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Violett	Blau	Rothviolette Fällung	Trübblau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Salicylsäure	Braunschwarzes Pulver	Trübroth	Bräunlichroth	Blaugrau	Grauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Naphthionsäure	Braunschwarzes Pulver	Trübroth	Trübroth	Graublau	Grauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red.} Amidonaphtolsulfosäure G	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Grauviolett	Trübblau	Grauviolette Fällung	Grünstichiggraublau

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Trübroth	Trübblau	Grauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Trübrothviolett	Trübblau	Grauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Salicylsäure	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Trübrothviolett	Trübgrünblau	Schwarzblaue Fällung	Blaustichiggraugrün
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Naphthionsäure	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Grauviolett	Trübgrünblau	Schwarzblaue Fällung	Blaustichiggraugrün
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtolsulfosäure G	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Graublau	Graulila	Trübgrünblau	Blauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Graublau	Graulila	Trübgrünblau	Blauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtoldisulfosäure H	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Graublau	Graulila	Trübgrünblau	Blauviolette Fällung	Grünstichiggraublau
Diphenetidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Salicylsäure	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Trübblauroth	Trübrothviolett	Graublau	Grauviolette Fällung	Blaustichiggraugrün
Diphenetidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Naphthionsäure	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Graulila	Trübviolett	Graublau	Grauviolette Fällung	Blaustichiggraugrün

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtolsulfosäure G	Braunschwarzes metallglänzendes Pulver	Graublau	Trübviolett	Grünblau	Violette Fällung	Graublau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Violett	Rothviolett	Trübblau	Violette Fällung	Graublau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + p-Nitranilin (diaz.) red. Amidonaphtoldisulfosäure H	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Röthlichblau	Trübviolett	Blau	Violette Fällung	Graublau
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Salicylsäure	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Graublau	Rothviolett	Blau	Blauschwarze Fällung	Grünlicholive
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Naphthionsäure	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Grauviolett	Blauroth	Blau	Violette Fällung	Blaugrau
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolsulfosäure G	Graues metallglänzendes Pulver	Röthlichgraublau	Grauviolett	Blau	Violette Fällung	Grauviolett
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Graues metallglänzendes Pulver	Röthlichgraublau	Trübviolett	Reinblau	Violette Fällung	Graublau
Benzidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Braunes metallglänzendes Pulver	Blau	Röthlichblau	Grünlichblau	Röthlichblaue Fällung	Rothstichigblau

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Salicylsäure	Graubraunes metallglänzendes Pulver	Röthlichgraublau	Trübrothviolett	Graublau	Blauviolette Fällung	Blau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Naphthionsäure	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Trübblau	Blauroth	Blau	Grauviolette Fällung	Blaugrau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Amidonaphtolsulfosäure G	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Blau	Trübviolett	Blau	Violette Fällung	Blaugrau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Trübblau	Graulila	Blau	Violette Fällung	Graublau
Tolidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure H	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Blau	Blauviolett	Grünblau	Violette Fällung	Blau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Salicylsäure	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Grünblau	Trübblauviolett	Graugrün	Graublaue Fällung	Grünblau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Naphthionsäure	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Blau	Rothviolett	Graugrün	Graublaue Fällung	Graublau
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Amidonaphtolsulfosäure G	Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver	Blau	Röthlichblau	Grünblau	Violette Fällung	Grauviolett
Dianisidin + {Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.)} Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Blau	Röthlichblau	Blaugrün	Blauviolette Fällung	Graublau

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Dianisidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Reinblau	Blau	Graugrün	Röthlichblaue Fällung	Blau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Salicylsäure	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Grünblau	Violett	Grün	Röthlichblaue Fällung	Grünblau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Naphthionsäure	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Trübblau	Rothviolett	Trübgrünblau	Röthlichblaue Fällung	Graublau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolsulfosäure G	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Trübblau	Trübrothblau	Grünlichblau	Blauviolette Fällung	Graublau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Rothviolett	Trübrothviolett	Blau	Blaurothe Fällung	Blau
Diphenetidin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Dunkelbronzefarbenes Pulver	Rothviolett	Trübrothviolett	Blau	Blaurothe Fällung	Reinblau

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsform des im Patentanspruch des Patentes Nr. 88391 geschützten Verfahrens nachfolgend aufgeführte, nach diesem dargestellte Combinationionen.

Die Herstellung der Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S geschieht unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 54116 bezw. 73551, soweit die aus Amidonaphtolsulfosäure G bezw. Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in Patent Nr. 57857 bezw. 70201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — o-Amidosalicylsäure (diaz.), α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Amidosalicylsäure (diaz.), α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Tolidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Salicylsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Dianisidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Salicylsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Diphenetidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Salicylsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Naphthionsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Benzidin + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Salicylsäure,

„ + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Naphthionsäure,

„ + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtolmonosulfosäure G,

„ + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

„ + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure H,

Tolidin + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Salicylsäure,

Tolidin + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Naphthionsäure,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure H,

Dianisidin + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Salicylsäure,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Naphthionsäure,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure H,

Diphenetidin + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red. Salicylsäure,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Naphthionsäure,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

" + { [Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — p-Nitranilin (diaz.)] red., Amidonaphtoldisulfosäure H,

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Salicylsäure,

Benzidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Naphthionsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtolmonosulfosäure G,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure H,

Tolidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Salicylsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Naphthionsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtolmonosulfosäure G,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure H,

Dianisidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Salicylsäure,

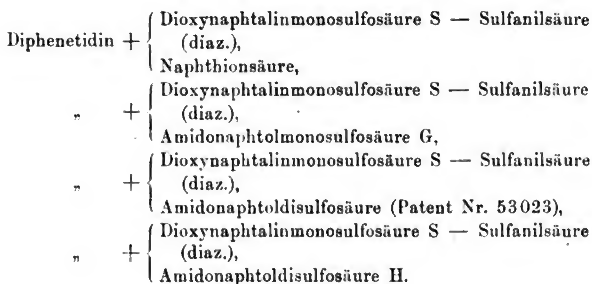
„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Naphthionsäure,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtolmonosulfosäure G,

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

„ + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure H,

Diphenetidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Salicylsäure,



Diphenetidin + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Naphthionsäure,

" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtolmonosulfosäure G,

" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

" + { Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure H.

Nr. 89437. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung beständiger Chlorzinkdoppelsalze der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazokörpern.

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 21. Januar 1896.

Wie bekannt, bieten die Ausführung der Diazotirung, sowie das Arbeiten mit den zersetzlichen Diazolösungen nicht unerhebliche Schwierigkeiten bei der Erzeugung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen und die Technik der Farbenindustrie ist seit längerer Zeit mit der Aufgabe beschäftigt, haltbare Diazoverbindungen herzustellen. Es war nun zwar schon die grössere Beständigkeit der Doppelsalze von Diazochloriden mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid bekannt [vergl. Ber. 28 (1895), 1743], allein diese Doppelsalze hatten keinen technischen Werth, wobei die praktische Verwendbarkeit der Quecksilberchloriddoppelsalze, abgesehen vom Preis, wegen ihrer Giftigkeit ausgeschlossen war.

Es wurde nun gefunden, dass die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazo- und Diamidoazokörpern mit Chlorzink Doppelsalze bilden können, welche durch ihre gute Haltbarkeit für die technische Verwendung in der Färberei und Lackfabrikation durchaus geeignet erscheinen.

Beispiel I.

2100 g Amidoazobenzol werden mit 750 g Nitrit und 5 Liter Wasser feinst vermahlen und die erhaltene Nitritpaste eingetragen in die auf 25° C. warme Mischung von 4 Liter Salzsäure 22° B. und 13 Liter Wasser.

Nach erfolgter Diazotirung wird filtrirt und das Filtrat mit 700 g Chlorzink (kryst.), gelöst in 2 Liter Wasser, versetzt. Man filtrirt den entstandenen krystallinischen Niederschlag ab, presst aus und trocknet event. den Presskuchen.

Das erhaltene Chlorzinkdoppelsalz bildet kleine, braune Krystalle, welche auch nach dem Trocknen in Wasser leicht löslich sind.

Beispiel II.

848 g p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin werden mit 520 g Nitrit und 1800 ccm Wasser feinst vermahlen und die erhaltene Nitritpaste portionenweise in die Mischung von 1280 ccm Salzsäure 22° B., 2400 ccm Wasser und 4800 g Eis eingetragen. Nach erfolgter Diazotirung und nach Verschwinden des entstandenen Schaumes wird filtrirt und die Diazoverbindung mittelst 400 g einer Chlorzinklösung (1 Thl. Chlorzink + 2 Thln. Wasser) ausgefällt, der braune, krystallinische Niederschlag abfiltrirt und ausgepresst.

Die so darstellbaren Chlorzinkdoppelsalze sind in Wasser glatt löslich, schwer bezw. nicht löslich in verdünnter bezw. conc. Salzsäure. Die wässerige Lösung wird durch essigsaures Natron nicht gefällt, dagegen von Ammoniak und Alkalien, und zwar im letzteren Falle unter Zersetzung.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Chlorzinkdoppelsalze der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazo- und Diamidoazokörpern, darin bestehend, dass man die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazo- und Diamidoazobasen aus ihren wässerigen Lösungen mittelst Chlorzinks ausfällt.

Nr. 89590. Cl 8. Verfahren zum Aetzen von mit Safraninazofarbstoffen gefärbten Baumwollstoffen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 3. Januar 1896.

Während die nicht sulfirten Safraninazofarbstoffe (z. B. Safranin-azo-β-Naphtol, Safranin-azo-Phenol) in Substanz eine Behandlung mit Alkali sehr wohl aushalten, werden dieselben Farbstoffe auf der vegetabilischen Faser, mögen sie in Form der Tanninverbindung oder direct fixirt sein, durch Aufdrucken alkalisch wirkender Mittel, wie Soda, Aetznatron, Wasserglas und dergl., und nachträgliches Dämpfen in ihre Componenten zerlegt. Man erhält auf diese Weise blaurothe Muster auf blauem Grunde, indem an den bedruckten Stellen die Farbe eines rothen Safraninderivats mehr oder weniger erscheint.

Derselbe Effect wird auch erzielt, wenn die alkalische Druckfarbe zuerst auf der Faser fixirt und alsdann mit den Safraninazofarbstoffen überdruckt und gedämpft wird.

Werden der alkalischen Druckfarbe Primulin, Albuminfarben, Alizarine oder solche substantive Farbstoffe zugesetzt, welche durch ein Dämpfen in Gegenwart von Alkali keine Veränderung erleiden, so erhält man verschiedene, den beigemengten Farbstoffen entsprechende Nuancen auf blauem Grunde.

Besitzen die der Druckfarbe beigemengten Farbstoffe freie diazotirbare Amidogruppen, so lassen sich diese nach dem Dämpfen diazotiren und auf der Faser entwickeln.

Beispiele:

I. Baumwollstoff wird wie üblich mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und mit 1 Proc. des Farbstoffs aus Diazosafranin T und β-Naphtol gefärbt.

Hierauf wird eine Farbe hergestellt, bestehend aus 250 g Soda (calcinirt) in 3 Liter Wasser gelöst, und diese Lösung in 7 kg Britishgum-Verdickung eingerührt.

Mit dieser Druckfarbe wird das gefärbte Gewebe bedruckt, getrocknet, 20 Minuten gedämpft und hierauf gewaschen. Man erhält rothe Muster auf blauem Grunde, indem an den bedruckten Stellen die Farbe eines rothen Safraninderivates erscheint.

Die bei Verwendung anderer Safranin-Azofarbstoffe durch das gleiche Verfahren erzielten Effecte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff:	Erzielte Färbung:
Diäthylsafraninazo-β-Naphtol . . .	Rothviolette Muster auf blauem Grunde
Safranin-T-azo-Phenol	Rothe Muster auf braunem Grunde
Diäthylsafraninazo-Phenol	Violette Muster auf grauem Grunde
Diäthylsafraninazo-Dimethylanilin	Violette Muster auf grünem Grunde.

II. Man bereitet die Druckfarbe in der Weise, dass man 250 g Soda (calcinirt) in 1 Liter Wasser löst, ferner $^1/_2$ kg Chromin G in $3^3/_4$ Liter Wasser löst.

Lösung I. und II. werden vereinigt und in $5^1/_4$ kg Britishgum-Verdickung eingerührt.

Man druckt auf blau vorgefärbtem Gewebe (wie in Beispiel I. hergestellt), trocknet, dämpft eine halbe Stunde und wäscht hierauf. Man erhält gelbrothe Muster auf blauem Grunde, indem an den bedruckten Stellen die Farbe eines rothen Safraninderivates und des gelben Chromins erscheint.

Wird Safranin-T-azo-Naphtol durch andere Safraninazoderivate ersetzt, so erhält man folgende Effecte:

Farbstoff:	Erzielte Färbung:
Diäthylsafraninazo-β-Naphtol . . .	Gelbes Muster auf blauem Grunde
Safranin-T-azo-Phenol	Gelbrothes Muster auf braunem Grunde
Diäthylsafraninazo-Phenol	Gelbes Muster auf grauem Grunde
Diäthylsafraninazo-Dimethylanilin	Gelbes Muster auf grünem Grunde.

III. Baumwollstoff wird wie üblich mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und mit 1 Proc. des Farbstoffes aus Diäthylsafranin und β-Naphtol gefärbt.

Hierauf wird eine Farbe in folgender Weise hergestellt: 500 g Natronlauge von 40° B. werden mit 1/2 Liter Wasser vermischt und mit der Lösung von 600 g Primulin in 2 Liter Wasser versetzt. Diese Lösung wird in 7 kg Britishgum-Verdickung eingerührt.

Mit dieser Druckfarbe wird das gefärbte Gewebe bedruckt, getrocknet, 30 Minuten gedämpft, gewaschen und diazotirt, worauf durch eine Passage durch Naphtolnatriumlösung das Primulin entwickelt wird. Man erhält ein waschechtes Roth aus Primulin-azo-β-Naphtol auf blauem Grunde.

Die bei Verwendung ähnlicher Safranin-Azofarbstoffe erhältlichen Farben sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff:	Erzielte Färbung:
Safranin-T-azo-β-Naphtol	Rothe Muster auf blauem Grunde
Safranin-T-azo-Phenol	Rothe Muster auf braunem Grunde
Diäthylsafraninazo-Phenol	Rothe Muster auf grauem Grunde
Diäthylsafraninazo-Dimethylanilin	Rothe Muster auf grünem Grunde.

Patentansprüche:

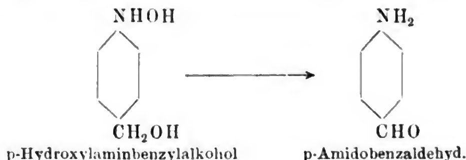
1. Ein Verfahren zum Aetzen von mit Safraninazofarbstoffen gefärbten Baumwollstoffen, bestehend im Bedrucken mit Alkali oder alkalisch wirkenden Mitteln, verbunden mit nachfolgender Dämpfung zur Entwickelung der dem Safranin eigenthümlichen Farbe.
2. Die Vermischung der nach Anspruch 1. zu verwendenden Druckfarbe mit solchen Farbstoffen, die durch ein Dämpfen in Gegenwart von Alkali nicht verändert werden.

Nr. 89 601. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 26. März 1896.

Das nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 87 972 dargestellte Condensationsproduct des Formaldehyds mit Phenylhydroxylamin, welches als polymeres Anhydroderivat des p-Hydroxylaminbenzylalkohols anzusehen ist, besitzt die Fähigkeit, sich unter den verschiedensten Bedingungen in p-Amidobenzaldehyd umzulagern:



p-Hydroxylaminbenzylalkohol p-Amidobenzaldehyd.

Erwärmt man das Product z. B. mit verdünnter Salzsäure gelinde und fügt dann Nitrit hinzu, so erhält man eine Diazolösung, welche beim Umkochen den bekannten p-Oxybenzaldehyd, Schmelzp. 116°, liefert, woraus hervorgeht, dass unter dem Einflusse der verdünnten Mineralsäure zunächst eine Umwandlung in p-Amidobenzaldehyd stattfindet.

Aber nicht allein bei Gegenwart von Säuren vollzieht sich die Umlagerung des p-Hydroxylaminbenzylalkohols, sie erfolgt auch beim Kochen des salzsauren Salzes oder der Base mit Wasser allein, sowie bei Gegenwart überschüssiger Alkalien. An Stelle von Wasser können auch andere Lösungsmittel, z. B. Sprit, Anilin, Nitrobenzol u. a., angewendet werden.

Im einfachsten Falle, beim blossen Kochen der Base mit Wasser, kennzeichnet sich die Umwandlung dadurch, dass die Base allmälig in Lösung geht. Aus der entstandenen Lösung fällt Salzsäure das charakteristische orangerothe salzsaure Salz des p-Amidobenzaldehyds, Anilinsalz das in schönen, schwefelgelben Nadeln krystallisirende Anilid $C_6H_5N:CHC_6H_4NH_2HCl$; endlich erhält man durch Ausschütteln mit Aether den primären p-Amidobenzaldehyd in farblosen, wasserlöslichen Kryställchen, welche indessen nach kurzer Zeit ihre Wasserlöslichkeit verlieren und in den amorphen, gelben Anhydro-p-amidobenzaldehyd übergehen. In derselben Form gewinnt man den Aldehyd auch, wenn man, anstatt mit Aether auszuschütteln, die wässerige Lösung zur Trockne dampft.

Wesentlich beschleunigt wird die Bildung des p-Amidobenzaldehyds, wenn man unter erhöhtem Druck arbeitet. Die Temperatur kann hierbei, auf Kosten der Dauer des Umwandlungsprocesses, innerhalb 120 bis 200° und darüber variirt werden, ohne dass das Endresultat wesentlich beeinflusst wird.

Beispiele:

I. 20 kg salzsaurer p-Hydroxylaminbenzylalkohol werden mit 400 Liter Wasser und 20 kg Ammoniak unter Rückfluss ca. 20 Stunden gekocht. Die Lösung wird alsdann von etwa gebildetem Harz abfiltrirt und stark eingedampft. Dabei scheidet sich Anhydro-p-amidobenzaldehyd als sandiges, gelbes Pulver ab, welches abgepresst und getrocknet wird.

II. 100 kg p-Hydroxylaminbenzylalkohol (freie Base) werden mit 2000 Liter Wasser im „Kocher" 12 Stunden einem Druck von 5 bis 6 Atm. ausgesetzt, indem man das Rührwerk beständig im Gange erhält. Alsdann drückt man heiss durch eine Filterpresse. Das Filtrat wird auf Pfannen zur Trockne gebracht, wobei man den Aldehyd in der unter I. angegebenen Form erhält.

Handelt es sich nicht um Gewinnung des Aldehyds selbst, so kann man auch so verfahren, dass man in das Filtrat 100 kg Anilinsalz ein-

rührt und erkalten lässt. Die Mischung erstarrt alsdann zu einem Brei rothgelber Nadeln, welche das salzsaure Salz des Anilids des p-Amidobenzaldehyds darstellen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd aus p-Hydroxylaminbenzylalkohol, bestehend in dem Erhitzen des genannten Alkohols mit Lösungsmitteln bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren oder Alkalien unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck.

Nr. 89910. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Benzidin bezw. dessen Analogen und Amidonaphtoldisulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 26. Februar 1893.

Lässt man auf die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure des Patentes Nr. 40571 rauchende Schwefelsäure oder deren Ersatzmittel einwirken, so erhält man einen Körper, der das innere Anhydrid einer α-Naphtylamintrisulfosäure darstellt und der wegen seiner nahen Beziehung zu den Sultonen mit dem Namen Naphtsultamdisulfosäure bezeichnet wird. Dieses Product zeigt aber gegenüber den Sultonen die auffallende Eigenschaft, sehr widerstandsfähig gegen gewisse Reagentien zu sein und von Alkalien und verdünnten Säuren auch beim Kochen nicht verändert zu werden. Dagegen wird durch Schmelzen mit Alkalien der Ring gelöst und es entsteht eine $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, welche von den bisher bekannten Amidonaphtolsulfosäuren verschieden ist und die Sulfogruppen in α_2 und β_1 besitzt (vergl. Patent Nr. 80668).

Nach der Patentschrift Nr. 82966 lässt sich diese neue Amidonaphtoldisulfosäure, welche im Nachfolgenden kurz als Amidonaphtoldisulfosäure S bezeichnet werden soll, zur Darstellung von symmetrischen Disazofarbstoffen verwenden, welche Baumwolle ohne Beize in blauvioletten bis blauen Nuancen anfärben. Es wurde nun ausserdem beobachtet, dass sich die Amidonaphtoldisulfosäure S auch zu gleichen Molecülen mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine unter Bildung von Zwischenproducten combiniren lässt, die in Folge des Vorhandenseins einer freien Diazogruppe befähigt sind, sich mit einem weiteren Molecül eines Amins, Phenols, Amidophenols, Amidophenoläthers bezw. der Sulfo- oder Carbonsäure einer dieser Verbindungen zu vereinigen. Man gelangt so zu gemischten Disazofarbstoffen der Amidonaphtoldisulfosäure S, die sich vor den entsprechenden, mit Hülfe anderer Amidonaphtolsulfosäuren darstellbaren gemischten Disazofarbstoffen durch die mehr nach blau bezw. grün gehende Nuance, sowie durch die Schönheit und Echtheit der Farbtöne auszeichnen. Diese neuen gemischten Farbstoffe besitzen ausserdem noch die werthvolle Eigenschaft,

sich in Substanz wie auf der Faser weiter diazotiren und mit beliebigen Farbstoffcomponenten vereinigen zu lassen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser unsymmetrischen Combinationen besteht im Allgemeinen darin, dass man die Tetrazoverbindungen der zur Darstellung von Disazofarbstoffen benutzten Diamine entweder zuerst mit 1 Mol. der Amidonaphtoldisulfosäure S kuppelt und dann das erhaltene Zwischenproduct mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt oder die Tetrazoverbindungen zuerst mit 1 Mol. der letztgenannten Componenten verbindet und auf die erhaltenen Zwischenproducte 1 Mol. der neuen Säure einwirken lässt.

Beispiel.

Farbstoff aus Dianisidin, 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure S und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure.

Eine 24,4 kg Dianisidin entsprechende Lösung von Tetrazodiphenoläther lässt man unter gutem Umrühren in eine mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzte Auflösung von 34,1 kg des sauren Natriumsalzes der α_1-α_4-Amidonaphtoldisulfosäure S allmälig bei 0° einfliessen. Nach kurzer Zeit ist das Zwischenproduct fertig gebildet. Man fügt nun eine sodaalkalische Lösung von 30 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron zu. Man erwärmt, giebt Kochsalz zu, filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff und presst ihn. Derselbe liefert auf ungebeizter Baumwolle grünblaue Töne.

Statt Dianisidin kann man im vorstehenden Beispiele auch Benzidin oder Tolidin verwenden; ebenso kann man die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure ersetzen durch die nachstehend aufgeführten Phenole, Amine, Amidophenole und Sulfosäuren dieser Componenten; endlich lässt sich, wie schon oben gesagt, auch die Reihenfolge der Kuppelung umkehren, d. h. man kann auch zuerst die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure oder eine andere von den genannten Farbstoffcomponenten mit der Tetrazoverbindung kuppeln und die erhaltenen Zwischenproducte mit 1 Mol. der neuen Säure combiniren.

In der umstehenden Tabelle sind für die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe die Nuancen angegeben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen mit Hülfe der Amidonaphtoldisulfosäure S ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure), darin bestehend, dass man unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 82966 die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin oder Dianisidin in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. der folgenden Farbstoffcomponenten vereinigt: $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ), $\beta_1 \beta_3$- und $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure, β-Naphtol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol.

Farbstoff aus:		Nuance:
Benzidin + $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\,\beta_1$-disulfosäure +	$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	blau
	$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure	blau
	β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ)	blau
	$\beta_1\,\beta_3$-Dioxynaphtalin	violettblau
	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	grünblau
	β-Naphtol	violett
	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	violettblau
	$\beta_1\,\beta_4$-Amidonaphtol	violett
Tolidin + $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\,\beta_1$-disulfosäure +	$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	grünblau
	$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure	grünblau
	β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ)	grünblau
	$\beta_1\,\beta_3$-Dioxynaphtalin	violettblau
	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	grünblau
	β-Naphtol	violettblau
	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	blau
	$\beta_1\,\beta_4$Amidonaphtol	blauviolett
Dianisidin + $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\,\beta_1$-disulfosäure +	$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	grünblau
	$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure	grünblau
	β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ)	grünblau
	$\beta_1\,\beta_3$-Dioxynaphtalin	grünblau
	$\beta_1\,\beta_4$-Dioxynaphtalin	blau
	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	grünblau
	β-Naphtol	blau
	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	grünblau
	$\beta_1\,\beta_4$-Amidonaphtol	blau

Nr. 89911. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung brauner substantiver Polyazofarbstoffe mittelst primärer Phenolazofarbstoffe und Amidonaphtolsulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 10. November 1895.

Die im Jahre 1866 von Griess (Liebig's Ann. 137) beobachtete Eigenschaft des Phenols, sich mit 2 Mol. Diazoverbindung zu Disazofarbstoffen zu vereinigen, hat bis jetzt eine technische Verwerthung nicht gefunden; in der That zeigen die Ausfärbungen der durch Einwirkung von 2 Mol. einfacher Diazoverbindungen auf 1 Mol. Phenol entstehenden Farbstoffe eine so geringe Beständigkeit gegen die Einwirkung selbst schwacher Alkalien, dass ihre Anwendung in der Färberei ganz ausser Frage kommt.

Es hat sich nun gezeigt, dass man unter Benutzung der oben erwähnten Eigenschaft des Phenols zu werthvollen braunen Baumwollazofarbstoffen gelangen kann. Lässt man nämlich auf einen Monoazofarbstoff des Phenols in alkalischer Lösung 1 Mol. diazotirtes Benzidin oder einen Abkömmling desselben einwirken, so greift die eine der beiden Diazogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl des Phenolazofarbstoffes ein und es bildet sich ein Zwischenproduct, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit Amidonaphtolsulfosäuren zu werthvollen Trisazofarbstoffen vereinigen zu lassen. Die auf diese Weise ge-

wonnenen Trisazofarbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Disazofarbstoffen, d. h. vor denen, bei welchen das Phenol nur einmal, und zwar direct mit dem Tetrazokörper verkuppelt ist, durch grössere Spül- und Seifenechtheit aus. Bemerkenswerth ist, dass man bei der Darstellung der neuen Farbstoffe nicht den umgekehrten Weg einschlagen kann, indem man zuerst das Zwischenproduct aus Tetrazoverbindung und Amidonaphtolsulfosäure herstellt und dieses dann mit dem Phenolmonoazofarbstoff weiter vereinigt; die freie Diazogruppe dieser Zwischenproducte aus Tetrazoverbindung und Amidonaphtolsulfosäure vermag nicht mehr in das Phenol einzugreifen, wenn dieses bereits in Parastellung zum Hydroxyl eine Azogruppe enthält.

Beispiel I.

In eine auf die übliche Weise bereitete Tetrazolösung aus 1,84 kg Benzidin lässt man eine Lösung von 2,48 kg Naphtalin-α-azo-Phenol, 0,4 kg Aetznatron und 2,5 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser unter kräftigem Rühren zufliessen; es bildet sich sofort ein Zwischenproduct von dunkelbrauner Farbe, welches vollkommen unlöslich ist. Wenn in der Flüssigkeit kein Tetrazodiphenyl mehr nachweisbar ist, lässt man eine Lösung von 3,3 kg amidonaphtoldisulfosaurem Natron des Patentes Nr. 53023 und 2 kg Soda in der erforderlichen Menge Wasser hinzufliessen. Die dunkelbraune Farbe des Zwischenproductes geht jetzt allmälig in eine rothbraune über, indem sich der gewünschte Farbstoff bildet; dieser bleibt jedoch vollständig ungelöst. Nach mehrstündigem Rühren erwärmt man noch einige Zeit auf 50 bis 60° und filtrirt den Niederschlag ab. Der Farbstoff bildet getrocknet ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem jedoch bei Abwesenheit von fällenden Salzen ziemlich löslich ist. Baumwolle färbt er violettstichig braun an.

Beispiel II.

1,84 kg Benzidin wird auf die übliche Weise tetrazotirt und zu dieser Lösung eine solche von 3 kg p-oxyazobenzolsulfosaurem Natron und 4 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser unter kräftigem Rühren einfliessen gelassen. Man bemerkt zuerst die Ausscheidung von hellgelber p-Oxyazobenzolsulfosäure, dann aber, wenn die Flüssigkeit bei weiterem Eingiessen alkalisch wird, entsteht das gewünschte Zwischenproduct als dunkelbrauner Niederschlag. Man lässt die Temperatur des Gemisches langsam auf 20° steigen und prüft von Zeit zu Zeit auf etwa noch vorhandenes Tetrazodiphenyl. Wenn solches nicht mehr nachweisbar ist, lässt man eine Lösung von 2,50 kg Amidonaphtolsulfosäure G und 2 kg Soda in der nöthigen Menge Wasser hinzufliessen. Nach einstündigem Rühren erwärmt man langsam auf 50 bis 60°. Ein grosser Theil des Farbstoffes geht hierbei in Lösung; durch Aussalzen in der Wärme erhält man ihn in leicht filtrirbarer Form. Getrocknet

bildet der Farbstoff ein grauschwarzes Pulver, welches in warmem Wasser gut mit röthlichbrauner Farbe löslich ist. Auf Baumwolle gefärbt, liefert er ein Braun von schöner Nuance.

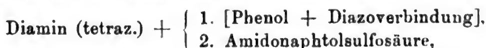
Die Farbstoffe enthalten eine diazotirbare Amidogruppe und lassen sich daher auf der Faser diazotiren und weiter mit kuppelungsfähigen Substanzen vereinigen, wodurch eine erhebliche Steigerung der Intensität und der Echtheit bewirkt wird.

Die Darstellung der entsprechenden Tolidinfarbstoffe geschieht in ganz analoger Weise; sie sind in ihren Eigenschaften den Benzidinfarbstoffen sehr ähnlich.

Die nebenstehende Tabelle giebt eine Charakteristik der dargestellten Producte.

Patentansprüche:

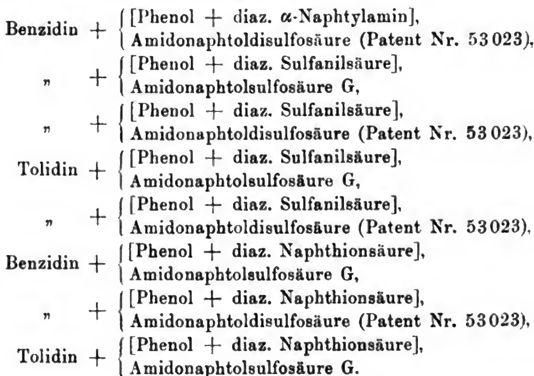
1. Verfahren zur Darstellung brauner directziehender Baumwollazofarbstoffe, charakterisirt durch das Schema



Diamin (tetraz.) + { 1. [Phenol + Diazoverbindung], 2. Amidonaphtolsulfosäure,

darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. eines Phenolmonoazofarbstoffs zu einem Zwischenproducte vereinigt und auf dieses dann weiter 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure einwirken lässt.

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. geschützten Verfahrens folgende Combinationen:



Benzidin + { [Phenol + diaz. α-Naphtylamin], Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

" + { [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,

" + { [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Tolidin + { [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,

" + { [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Benzidin + { [Phenol + diaz. Naphthionsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,

" + { [Phenol + diaz. Naphthionsäure], Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023),

Tolidin + { [Phenol + diaz. Naphthionsäure], Amidonaphtolsulfosäure G.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der wässerigen Lösung	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + {Phenol + diaz. α-Naphtylamin / Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023).	Grauschwarzes metallglänzendes Pulver	Braunroth	Unverändert	Indigoblau	Grauvioletter Niederschlag	Stumpfes Braun
Benzidin + {Phenol + diaz. Sulfanilsäure / Amidonaphtolsulfosäure G	Grauschwarzes Pulver	Röthlichbraun	Bräunlichroth	Röthlichblau	Röthlichbrauner Niederschlag	Orangebraun
Benzidin + {Phenol + diaz. Sulfanilsäure / Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Grauschwarzes Pulver	Rothbraun	Bräunlichroth	Röthlichblau	Röthlichbrauner Niederschlag	Orangebraun
Tolidin + {Phenol + diaz. Sulfanilsäure / Amidonaphtolsulfosäure G	Grauschwarzes Pulver	Braun	Rothbraun	Graublau	Röthlichbrauner Niederschlag	Trübes Braun
Tolidin + {Phenol + diaz. Sulfanilsäure / Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Grauschwarzes Pulver	Röthlichbraun	Rothbraun	Graublau	Röthlichbrauner Niederschlag	Trübes Graubraun
Benzidin + {Phenol + diaz. Naphthionsäure / Amidonaphtolsulfosäure G	Grauschwarzes Pulver	Orangebraun	Bräunlichroth	Röthlichblau	Röthlichbrauner Niederschlag	Orangebraun
Benzidin + {Phenol + diaz. Naphthionsäure / Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023)	Grauschwarzes Pulver	Röthlichbraun	Bräunlichroth	Röthlichblau	Röthlichbrauner Niederschlag	Orangebraun
Tolidin + {Phenol + diaz. Naphthionsäure / Amidonaphtolsulfosäure G	Grauschwarzes Pulver	Orangebraun	Orangebraun	Graulila	Gelbbrauner Niederschlag	Braun

Nr. 89998. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzole.

Dr. Paul Becker in Moskau.

Vom 10. September 1895.

In der Patentschrift Nr. 81039 und deren Zusatz Nr. 92237 sind Methoden zur Darstellung von naphtalinsulfosauren Tetrazosalzen und Diazosalze beschrieben, die darin bestehen, dass man die Tetrazo- und Diazochloride oder Sulfate auf die Salze der Naphtalinsulfosäuren einwirken lässt.

Beim weiteren Arbeiten in dieser Richtung wurde gefunden, dass sich die Diazonitrobenzolsalze in viel einfacherer Weise und grösserer Ausbeute darstellen lassen, wenn man entweder die Diazosalzlösung in die verdünnte Schmelze der Naphtalinsulfosäure einträgt oder die Diazotirung des Nitranilins und Combinirung mit der Naphtalinsulfosäure direct in der Schmelze vornimmt.

Beispiel I.

140 kg Naphtalin werden bei ca. 40° in ca. 280 kg Schwefelsäure eingetragen und zwei bis drei Stunden bei einer Temperatur von ca. 50 bis 60° gehalten; dann wird die Schmelze in die ungefähr doppelte Menge Wasser gegossen. Hierzu fügt man die p-Diazonitrobenzolsulfat- oder Diazonitrobenzolchloridlösung aus 138 kg p-Nitranilin, 140 kg Schwefelsäure oder 220 Liter Salzsäure von 22° B. und 70 kg Nitrit.

Beispiel II.

Zur wie in Beispiel I. bereiteten Lösung von Naphtalinsulfosäure fügt man 138 kg p-Nitranilin und bringt die ganze Flüssigkeitsmenge auf ein Volum von ca. 4000 Liter, dann kocht man, bis Alles in Lösung gegangen ist. Darauf wird durch Eis unter heftigem Rühren abgekühlt, so dass sich das schwefelsaure p-Nitranilin in äusserst feinen Kryställchen abscheidet. Nun giesst man bei einer Temperatur von ca. 20° eine concentrirte Lösung von 70 kg Nitrit so rasch wie möglich hinzu, durch heftiges Rühren verschwinden nach einigen Minuten die Krystalle des schwefelsauren p-Nitranilins und es tritt für einige Secunden eine vollständige Lösung ein; dann aber fällt das naphtalinsulfosaure Diazo-p-nitrobenzol ganz plötzlich aus; dasselbe lässt sich leicht filtriren.

Durch die letztere Methode wird nicht nur die anderenfalls zur Auflösung des p-Nitranilins erforderliche Menge Schwefelsäure gespart, sondern auch der ganze Process äusserst vereinfacht. Denn die sonst so schwierige Auflösung des p-Nitranilins und die so schwer ohne Rückstand sich vollziehende Diazotirung brauchen nicht als besondere Operationen ausgeführt zu werden, vielmehr verläuft der ganze Process glatt in demselben Behälter.

Patentansprüche:

1. Die Condensirung der Diazonitrobenzole mit der Naphtalinsulfosäure gemäss dem durch Patent Nr. 81 039 bezw. 92 237 geschützten Verfahren, unter Ersatz der Salze der Naphtalinsulfosäuren durch die freie Säure.
2. Die Auflösung und Diazotirung der Nitraniline in der verdünnten Schmelze der Naphtalinsulfosäure unter Bildung der naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzole gemäss Anspruch 1., bezw. den durch das Patent Nr. 81 039 und 92 237 geschützten Verfahren.

Nr. 90010. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 20. December 1893.

In einer Reihe von deutschen und ausländischen Patentschriften sind blaue bis blauschwarze Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von der Diazoverbindung der Meldola'schen Base



$$NH_2C_6H_4N = NC_{10}H_6NH_2$$

ableiten.

Analoge werthvolle Farbstoffe, welche in ihrem allgemeinen Typus den vorerwähnten nahe stehen, lassen sich nun auch aus denjenigen Diamidoverbindungen erhalten, welche entstehen, wenn man, anstatt α-Naphtylamin mit p-Nitrodiazobenzol zu vereinigen und dieses Combinationsproduct mit Schwefelalkalien zu reduciren, wie es von Meldola geschah, gewisse Amidonaphtolsulfosäuren mit p-Nitrodiazobenzol vereinigt und in diesen Combinationsproducten dann die Nitrogruppe vermittelst Schwefelalkalien reducirt.

Aus den Diamidoderivaten, welche auf diese Weise dargestellt werden, lassen sich durch Ueberführung in eine Diazoverbindung und darauf folgende Combination mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen oder deren Sulfosäuren werthvolle Farbstoffe erzeugen, welche durch ihre ausserordentliche Farbstärke und ihre tiefe Nuance ausgezeichnet sind. Diese Farbstoffe besitzen fernerhin nicht nur eine grosse Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser, welche im Salz- oder Seifenbade leicht angefärbt wird, sondern sie zeigen die gleiche Affinität auch gegenüber der animalischen Faser. Aus diesem Grunde sind die neuen Farbstoffe zum Färben von Halbwolle und Halbseide ganz besonders geeignet, zumal auch beide Fasern von ihnen in gleicher Nuance angefärbt werden, was bei den wenigsten der bisher bekannten direct färbenden Farbstoffe der Fall ist.

Brauchbare Resultate wurden bisher bei Anwendung derjenigen Diamidoverbindungen erhalten, welche auf dem angedeuteten Wege dargestellt wurden aus p-Nitrodiazobenzol und folgenden Amidonaphtol-

sulfosäuren: β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure, β_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Beispiel: Das Reductionsproduct des aus 13,8 kg p-Nitranilin und 24 kg β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure nach Patent Nr. 55024 entstehenden Farbstoffs wird mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Nitrit behandelt; die Diazoverbindung lässt man in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von m-Toluylendiamin einfliessen; der entstehende, in Salzlösung schwer lösliche Farbstoff scheidet sich rasch ab und wird nach einiger Zeit nach vorherigem Anwärmen abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sowie auf Wolle ein tiefes Blauschwarz.

Ersetzt man in vorstehendem Beispiel die β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure durch die anderen oben genannten Amidonaphtolsulfosäuren, so erhält man ähnliche Farbstoffe von schwarzblauer bezw. graublauer Nuance.

Beim Ersatz des Toluylendiamins durch β-Naphtol erhält man Farbstoffe von tief indigoblauer Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer in blauschwarzer Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass man diejenigen Diamidoverbindungen, welche durch Reduction mittelst Schwefelalkalien aus nachbenannten Farbstoffen: p-Nitrodiazobenzol-azo-β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure (Patent Nr. 55024), p-Nitrodiazobenzol-azo-β_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, p-Nitrodiazobenzol-azo-$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure, p-Nitrodiazobenzol-azo-$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure (Patent Nr. 77703) erhältlich sind, nach dem Diazotiren mit 1 Mol. m-Toluylendiamin oder β-Naphtol combinirt.

Nr. 90070. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diphenylin.

Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M.

Vom 15. October 1895.

Ueber die Verwerthbarkeit des Diphenylins zur Darstellung von Azofarbstoffen sind bisher nur ganz wenige Angaben gemacht worden. In dem Buche „Die Chemie des Steinkohlentheers" von Dr. G. Schultz, II. Aufl., Bd. II, S. 257, findet sich die Bemerkung: „Das von G. Schultz entdeckte und als o-p-Diamidodiphenyl erkannte Diphenylin liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle nur schwach färben." Die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben, bedingt bekanntlich den Werth der isomeren Benzidinfarbstoffe, und so dürfte es obiger Erfahrung zuzuschreiben sein, dass man das Diphenylin bei der weiteren Bearbeitung des Gebietes der Azofarbstoffe unberücksichtigt gelassen

hat. Auch aus dem neuerer Zeit entstammenden Zusatzpatent Nr. 80851, in welchem das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure auf die Verwendung einer weiteren Reihe von Basen, unter welchen auch Diphenylin genannt ist, ausgedehnt wird, kann auf einen besonderen Werth des Diphenylins zur Darstellung von Azofarbstoffen nicht geschlossen werden; denn die dort beschriebenen Farbstoffe verdanken ihre werthvollen Eigenschaften lediglich der ihnen allen gemeinsamen zweiten Componente, der Dioxynaphtalindisulfosäure. Es hat sich nun gezeigt, dass dem Diphenylin ein specifischer Werth für die Darstellung echter Beizenfarbstoffe zukommt. Der durch Combination seiner Tetrazoverbindung mit Salicylsäure erhaltene Farbstoff, welcher chromgebeizte Wolle in gelber Nuance mit grünem Ueberblick anfärbt, besitzt eine vorzügliche Wasch-, Säure- und Schwefelechtheit; selbst gegen eine starke Walke ist er beständig, mitverflochtenes weisses Garn wird beim Walken nicht im Geringsten angefärbt; seine Lichtechtheit genügt selbst weitgehenden Ansprüchen. Dass diese hervorragenden Echtheitseigenschaften des Farbstoffes auf die Verwendung des Diphenylins und nicht etwa bloss auf diejenige der Salicylsäure zurückzuführen sind, erkennt man am deutlichsten aus einem Vergleiche des Farbstoffes mit dem Chrysamin G des Handels, welches bekanntlich durch Einwirkung tetrazotirten Benzidins auf Salicylsäure erhalten wird und mit dem neuen Farbstoff isomer ist. Das Chrysamin kann in gleicher Weise auf chromgebeizte Wolle gefärbt werden. Diese Färbungen sind aber durchaus nicht echt; beim Walken wird sowohl die Nuance bedeutend nach Roth verändert, als auch eine erhebliche Menge Farbstoff von der Faser weggenommen. Aber selbst diejenigen gelben Farbstoffe, welche sich zum Echtfärben chromirter Wolle bisher am meisten bewährt haben, werden von dem neuen Farbstoffe noch übertroffen. Der Azokörper aus m-Nitranilin und Salicylsäure, welcher seit Jahren unter dem Namen Alizaringelb in Pastenform in den Handel kommt, ist wegen seiner Walkechtheit geschätzt; immerhin erhält beim Walken von alizaringelb gefärbter Wolle mitverflochtenes weisses Garn einen schwach gelblichen Stich, während die Echtheit des neuen Farbstoffes in dieser Beziehung geradezu eine absolute ist. Noch weniger als Alizaringelb kann das Diamantgelb, die Combination von m-Amidobenzoësäure mit Salicylsäure, dem Diphenylinproducte gleichgestellt werden; bei ihm läuft die Farbe ganz bedeutend ins Weisse.

Bei der Beurtheilung der Bedeutung dieser Erfindung in technischer Hinsicht ist zu beachten, dass das Diphenylin ein technisch bisher kaum zugänglicher Körper gewesen ist. Es entsteht zwar in nicht unerheblicher Menge bei der Fabrikation des Benzidins, allein die Abscheidung desselben aus den dorther stammenden Abfalllaugen (nach G. Schultz, Ann. 207, 330) ist schwierig und im Grossen nicht ausführbar. Es ist nun gelungen, für die Fabrikation des Farbstoffes ein

Verfahren auszuarbeiten, durch welches diese Schwierigkeit der Beschaffung des Materials gehoben und durch welches demnach für ein bisher ganz werthloses Nebenproduct eine sehr werthvolle Verwendung gefunden worden ist. Das Diphenylin befindet sich nach der Behandlung von Hydrazobenzol mit Salzsäure und der Abscheidung des Benzidins mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium in den Mutterlaugen. Eine Abscheidung des Diphenylins aus den stark zinkhaltigen Laugen ist nun überhaupt nicht nöthig; man setzt zu denselben direct die nöthige Menge salpetrigsaures Natrium und giesst die erhaltene Tetrazolösung in die Lösung der berechneten Menge salicylsaures Natrium, der man so viel Alkali zusetzt, dass die freie Säure abgestumpft wird. Alsbald scheidet sich der Farbstoff als Zinksalz vollständig ab. Durch Behandeln mit Salzsäure erhält man die unlösliche Farbstoffsäure, die abfiltrirt und vollständig ausgewaschen wird. Durch Eindampfen mit Natronlauge wird sie in das leicht lösliche Natriumsalz übergeführt. Verwendet man statt Salicylsäure o-Kresotinsäure, so erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften. Sofern der Farbstoff aus Diphenylinbase hergestellt werden soll, weicht das Verfahren von der bekannten Methode der Darstellung von Azofarbstoffen nicht ab.

Beispiel: 1,84 Gewthle. Diphenylin werden mit 5 Gewthln. Salzsäure 20° B. und 20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung bei 10 bis 15° C. mit einer Lösung von 1,38 Thln. Natriumnitrit vermischt. Die erhaltene Tetrazolösung giesst man in eine Lösung von 2,76 Thln. Salicylsäure in 30 Thln. Wasser und 7 Thln. Natronlauge 36° B. Nach eintägigem Stehen wird aufgekocht und der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Disazofarbstoffen gemäss dem durch Patent Nr. 31658 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort genannten Tetrazokörper die Tetrazoverbindung des Diphenylins mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure combinirt.

Nr. 90206. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der Carbonyl-m-diamidosalicylsäure.

Geo H. Weiss, Chemiker, in Charlottenburg.

Vom 20. Juli 1895.

Dinitrosalicylsäure, durch Nitriren von Salicylsäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt (vergl. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 3. Aufl., 2, 1510), wird durch partielle Reduction mit Schwefelammonium in die schön krystallisirende Nitroamidosalicylsäure übergeführt. Letztere wird in Wasser unter Zusatz der ca. $4\frac{1}{2}$ fachen Menge des theoretisch zur Lösung erforderlichen Alkalis gelöst und in die kalte Lösung so lange Phosgen eingeleitet — wobei Sorge zu tragen ist, dass die Tem-

peratur nicht über ca. 35° C. steigt —, bis eine Probe der noch alkalischen Flüssigkeit, mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt, mit „R-Salz" keine Farbenreaction mehr erkennen lässt, ein Zeichen, dass freie Nitroamidosalicylsäure nicht mehr vorhanden ist. Ein Theil des neu gebildeten Körpers scheidet sich schon während des Einleitens krystallinisch ab; die vollständige Fällung erfolgt am Ende durch Versetzen mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Der Niederschlag wird abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der so gereinigte Körper bildet schmutzig weisse bis bräunliche Nadeln, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Benzol lösen; über 100° erhitzt, verliert er Krystallwasser, sein Schmelzpunkt liegt bei 263°. Der Körper unterscheidet sich von der Nitroamidosalicylsäure durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure.

Durch Reduction wird dieser Körper in eine Base übergeführt; es sind dazu auf ca. 4,23 kg des Nitrokörpers ca. 8 kg Zinn und ca. 16 kg Salzsäure nöthig. Der Nitrokörper wird zunächst mit ca. 16 Liter heissem Wasser und der halben Menge der Salzsäure versetzt und dazu etwas Zinn gegeben, worauf eine heftige Reaction beginnt; das übrige Zinn und die Salzsäure werden dann abwechselnd in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, so dass die Reaction immer in lebhaftem Gang erhalten bleibt. Nach Beendigung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff oder durch Fällen mit Soda entfernt und der Amidokörper aus dem Filtrat mit Natriumacetat oder (aus dem sodaalkalischen Filtrat) mit Essigsäure abgeschieden. Er krystallisirt in weissen Nädelchen, die sich an der Luft etwas röthlich färben, ist sehr wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol, verliert beim Erhitzen über 100° Krystallwasser und schmilzt bei 252°.

Der Verlust an Krystallwasser beträgt 8,8 Proc., ausserdem ergab die Bestimmung der COOH-Gruppen (titrirt mit NaOH) 24 Proc. und die der NH_2-Gruppen (titrirt mit Nitrit) 8,2 Proc., Zahlen, welche auf die Formel

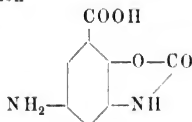


$$C_7H_3NO_2NH_2COOH$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser . . .	8,5 Proc.	8,8 Proc.
COOH	23,2 „	24 „
NH_2	8,2 „	8,2 „

Ein solcher Körper muss aus der Vereinigung von 1 Mol. Nitramidosäure mit 1 Mol. Phosgen hergeleitet werden und es wird ihm wahrscheinlich die Constitution



zukommen.

Der Körper soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Carbonyl-m-diamidosalicylsäure, darin bestehend, dass man Nitroamidosalicylsäure mit Phosgen behandelt und den so erhaltenen Nitrokörper reducirt.

Nr. 90310. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 4. Februar 1896.

Es wurde gefunden, dass das $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol des Patentes Nr. 47816 sich durch erschöpfende Alkylirung der Amidogruppe in die Salze der entsprechenden Trialkylammoniumbase überführen lässt. Diese besitzen die Fähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu basischen Farbstoffen zu vereinigen, welche im Allgemeinen dieselben Nuancen zeigen, wie die Derivate des β-Naphtols; die Trialkylammoniumgruppe besitzt nicht mehr die Eigenschaften eines Auxochroms, sondern dient dazu, den Farbstoff leicht löslich zu machen, und erfüllt damit denselben Zweck, wie die Sulfogruppe bei den Säurefarbstoffen. Die neuen Farbstoffe besitzen die reinen und lebhaften Töne und die Lichtechtheit der β-Naphtolazofarbstoffe; ihre Nuancen sind sehr mannigfaltig und variiren von gelb über orange, scharlachroth, blauroth bis blauviolett. Dadurch, sowie durch ihre Leichtlöslichkeit unterscheiden sie sich sehr charakteristisch von den Azofarbstoffen aus dem primären und mono- und dialkylirten Amidonaphtol. Die letzteren sind durchweg äusserst schwer löslich und besitzen werthlose bräunliche und grauviolette Töne.

Zur Darstellung des salzsauren β_1-Trimethylammonium-β_4-naphtol z. B. wird eine alkalisch-alkoholische Lösung des $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtols bei einer Temperatur von ca. 100° so lange im Autoclaven mit Chlormethyl behandelt, bis dieses nicht mehr absorbirt wird. Der Alkohol wird abdestillirt, hierauf mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Lösung direct zur Farbstoffbildung verwendet. Aus concentrirter Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Ammoniumbase in grossen, farblosen Blättern aus; es kann auch durch Aussalzen isolirt werden. Im Gegensatz zu den Salzen des Amidonaphtols wird die wässerige Lösung durch Soda nicht gefällt. Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man zunächst die β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112 durch Erhitzen mit wässerigem Dimethylamin im Autoclaven auf ca. 220° in die Dimethyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure überführt, diese durch die Alkalischmelze in β_1-Dimethylamido-β_4-naphtol überführt und an letzteres weiter 1 Mol. Chlormethyl oder Jodmethyl anlagert. In analoger Weise können andere Alkylreste eingeführt werden.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen Farbstoffe:

Diazoverbindung aus:	Combinirt mit β_1-Trialkyl-ammonium-β_4-naphtol:
m-Nitranilin	gelb
Anilin	orange
Toluidin	rothorange
Xylidin	scharlachroth
Cumidin	roth
β-Naphtylamin	roth
α-Naphtylamin	bordeaux
o-Amidophenoläther	safraninroth
Benzidin	violett
Dianisidin	blauviolett

Zu bemerken ist, dass die Art der Alkylgruppe auf die Farbtöne keinen Einfluss ausübt.

Die Darstellung der Farbstoffe ist in allen Fällen dieselbe, z. B. 12,1 kg Xylidin werden mit 25 kg Salzsäure von 21° B. in 200 Liter Wasser gelöst und bei 0° mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man zu einer Lösung von 24 kg salzsaurem β_1-Trimethylammonium-β_4-naphtol einfliessen, welche mit 10 kg Soda versetzt wurde. Der Farbstoff scheidet sich als feurigroth gefärbter Niederschlag aus; derselbe wird abfiltrirt, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, ausgesalzen u. s. w. Er erzeugt auf tannirter Baumwolle ein feuriges Scharlachroth von der Nuance des Xylidinponceau, welches echt ist gegen Alkalien, Säuren und Licht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man Diazoverbindungen mit den Salzen von β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol vereinigt.
2. In dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren die Anwendung der Diazoverbindungen der folgenden Basen: m-Nitranilin, Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Naphtylamin, o-Amidophenoläther, Benzidin, Dianisidin.

Nr. 90357. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe, welche neben der Azo- gleichzeitig die Aldazingruppe enthalten.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Vom 1. Februar 1896.

Die Aldehyd-azofarbstoffe, welche bei der Einwirkung der Diazobenzaldehyde auf die gewöhnlichen Azocomponenten entstehen, haben bis jetzt, obwohl sie ihrer Natur nach brauchbare Wollfarbstoffe darstellen, als solche eine technische Verwendung nicht gefunden, weil sie gegenüber den gebräuchlichen und erheblich billigeren Monoazofarbstoffen keinerlei Vorzüge aufweisen.

Es ist nun neuerdings in dem Patente Nr. 85 233 der Versuch gemacht worden, die vom p-Diazobenzaldehyd und gewissen Azocomponenten sich ableitenden Aldehyd-azofarbstoffe durch Condensation mit aromatischen Hydrazinen in werthvollere Farbstoffe überzuführen. Die so erzeugten Phenylhydrazonmonoazofarbstoffe zeigen nämlich in ihren Wollfärbungen in Bezug auf Intensivität und Nuance, durch Verschiebung der letzteren von roth nach blau hin, eine vortheilhafte Veränderung.

Es wurde nun weiter gefunden, dass solche aus p-Diazoaldehyden und Azocomponenten entstehenden Aldehyd-azofarbstoffe bei der Condensation mit dem in der Farbenindustrie bis jetzt nicht verwendeten Diamid $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$ in neue Disazofarbstoffe übergehen und dass dabei die Producte ihren ursprünglichen Charakter als Wollfarbstoffe vollständig verlieren. Dagegen eignen sich die neuen Farbstoffe vorzüglich zum Färben der ungebeizten Baumwolle aus neutralem oder alkalischem Salzbade. Je nach Wahl der Aldehyd-azofarbstoffe wird eine Reihe werthvoller, durch die Klarheit der Nuance ausgezeichneter, von gelb, roth, violett bis blau variirender Disazofarbstoffe gebildet.

Hand in Hand mit der Veränderung, welche das Färbeverhalten der Aldehyd-azofarbstoffe durch Einführung des Diamids erleidet, verändern sich auch die übrigen Eigenschaften der Farbstoffe, die Löslichkeit wird eine geringere, die Säureempfindlichkeit nimmt zu, die Nuance wird von orange nach roth, von roth nach violett bis blau verändert. Diese charakteristischen Veränderungen treten, wie ausdrücklich hervorgehoben wird, nur bei den vom p-Diazobenzaldehyd sich ableitenden Monoazofarbstoffen, dagegen nicht bei den Derivaten des m-Diazobenzaldehyds ein.

Bei der Herstellung der neuen Farbstoffe verfährt man im Allgemeinen in der Weise, dass man auf zwei gleiche oder verschiedene Molecüle der in schwach angesäuertem, z. B. essigsaurem Wasser gelösten bezw. zum Theil suspendirten Zwischenproducte eine verdünnte essigsaure Lösung von 1 Mol. Diamid bei Wasserbadtemperatur so lange einwirken lässt, bis eine Veränderung der Nuance des meist ausgeschiedenen Farbstoffes nicht mehr zu bemerken ist. Die Lösung wird dann alkalisch gemacht und der Farbstoff ausgesalzen.

Beispiel I.

3 Thle. des Azofarbstoffes aus p-Diazobenzaldehyd und o-Cresotinsäure oder besser eine entsprechende Menge einer Paste dieses Farbstoffes von bestimmtem Procentgehalt werden in 500 Thln. Wasser suspendirt und mit 12 Thln. 40 proc. Essigsäure versetzt. Andererseits werden 0,8 Thle. schwefelsaures Diamid unter Zusatz von 0,6 Thln. Soda in 50 Thln. Wasser gelöst und die Lösung alsdann mit der

Suspension des Farbstoffes vereinigt. Man erwärmt anfangs auf dem Wasserbade, zuletzt noch etwa drei viertel Stunden auf etwa 80 bis 90°.

Hierauf wird auf 1000 Thle. verdünnt und längere Zeit nach Zusatz von 6 Thln. Soda in der Wärme digerirt. Man versetzt mit Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet.

Der Farbstoff stellt ein gelbes Pulver dar, das sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löst und ungebeizte Baumwolle rein gelb färbt.

Andere gelb bis orange färbende Farbstoffe entstehen beim Ersatz des oben angeführten Zwischenproductes durch solche aus p-Diazobenzaldehyd und Phenol, m-Oxybenzoësäure, Salicylsäure, Resorcin, m-Toluylendiaminmonosulfosäure.

Beispiel II.

Verwendet man statt des in Beispiel I. benutzten Ausgangsmaterials 4 Thle. des Zwischenproductes aus p-Diazobenzaldehyd und 2 Thln. Naphtylaminsulfosäure, so erhält man bei analoger Verarbeitung einen die ungebeizte Baumwolle roth färbenden Farbstoff in Form eines metallglänzenden, in heissem Wasser leicht löslichen Pulvers.

Rothe Farbstoffe werden gleichfalls bei Anwendung anderer Naphtylaminsulfosäuren, Naphthionsäure, $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner), $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure (Laurent), Aethyl-β-naphtylaminsulfosäuren und gewisser Naphtolmonosulfosäuren ($\beta_1 \beta_3$ und $\beta_1 \alpha_4$) erhalten.

Beispiel III.

Das Verfahren gestattet auch die Herstellung von Zwischennuancen in der Weise, dass man statt zwei gleicher Molecüle zwei verschiedenartige Molecüle der Zwischenproducte gleichzeitig oder nach einander mit 1 Mol. Diamid in Reaction bringt.

Zur Herstellung eines orangerothen Farbstoffes lässt man z. B. 0,8 Thle. des wie unter Beispiel I. in Lösung gebrachten Diamidsulfats auf ein in 75 Thln. essigsäurehaltigem Wasser suspendirtes Gemisch von 1,5 Thln. des Zwischenproductes aus p-Diazobenzaldehyd und o-Cresotinsäure und 2 Thln. des Zwischenproductes aus p-Diazobenzaldehyd und $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure einwirken und verarbeitet weiter, wie in Beispiel I. angegeben.

Beispiel IV.

Zur Darstellung eines sehr reinen rothvioletten Farbstoffes werden 5,1 Thle. des Zwischenproductes aus p-Diazobenzaldehyd und $\alpha_1 \beta_2 \alpha_4$-Naphtoldisulfosäure statt des in Beispiel I. angeführten Ausgangsmaterials in der oben beschriebenen Weise mit Diamid gekuppelt.

Ersetzt man die genannte α-Naphtoldisulfosäure durch die Nevile-Winther'sche α-Naphtolmonosulfosäure, so erhält man ebenfalls ein Violett von noch etwas rothstichigerer Nuance.

Zwischenproduct condensirt mit $^1/_2$ Mol. Diamid in neutraler, schwach saurer oder alkalischer Lösung

Zwischenproduct aus 1 Mol. p-Diazobenzaldehyd mit	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Löslichkeit in Wasser	Farbe der wässerigen Lösung	Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle
1. 1 Mol. o-Cresotinsäure	gelblich	ziemlich leicht	gelb	reingelb
2. 1 „ Salicylsäure	„	ziemlich schwer	„	gelb
3. 1 „ m-Oxybenzoësäure	bräunlich	ziemlich leicht	gelblichbraun	röthlichgelb
4. 1 „ Dioxybenzoësäure ($\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$)	braun	leicht	braun	röthlichbraun
5. 1 „ m-Toluylendiaminsulfosäure	gelbbraun	„	gelbbraun	gelbbraun
6. 1 „ Resorcin	bräunlich	schwer	orange	orange
7. $^1/_2$ „ Salicylsäure u. $^1/_2$ Mol. $\beta_1 \alpha_4$-Naphtolsulfosäure (Bayer)	orange	„	roth	„
8. 1 „ $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	roth	ziemlich schwer	„	roth
9. $^1/_2$ „ o-Cresotinsäure u. $^1/_2$ Mol. $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	orange	„	orange	rothorange
10. $^1/_2$ „ Phenol und $^1/_2$ Mol. β-Naphtoldisulfosäure G	roth	schwer	roth	roth
11. 1 „ β-Naphtylamindisulfosäure R	grün metallglänzend	leicht	„	„
12. 1 „ Naphthionsäure	„	„	„	„
13. 1 „ β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	„	ziemlich leicht	„	„
14. 1 „ $\beta_1 \alpha_4$-Naphtolsulfosäure	„	„	„	„
15. 1 „ Naphtoldisulfosäure G	„	leicht	rothviolett	rothviolett
16. 1 „ $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	„	ziemlich leicht	„	„
17. 1 „ ε-Naphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \beta_2 \alpha_4$)	„	leicht	violett	„
18. 1 „ α-Dioxynaphtoësulfosäure ($\alpha_1 \beta_4 \beta_1 \alpha_2$)	„	„	„	violett
19. 1 „ β-Naphtoldisulfosäure R	„	„	blauviolett	blauviolett
20. 1 „ γ-Amidonaphtolsulfosäure in essigsaurer Lösung	gelb metallglänzend	„	„	„
21. 1 „ β-Dioxynaphtoësulfosäure ($\beta_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$)	„	„	schwarzviolett	schwarzviolett
22. 1 „ Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) in sodaalkalischer Lösung	„	„	blauviolett	blauviolett
23. 1 „ Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) in essigsaurer Lösung	„	„	„	„
24. 1 „ Amidonaphtolsulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$) in sodaalkalischer Lösung	„	ziemlich schwer	indigoblau	indigoblau
25. 1 „ des Zwischenproductes aus 1 Mol. Nr. 22 und 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol	braun metallglänzend	ziemlich leicht	blau	grünlichblau
26. 1 „ des Zwischenproductes aus 1 Mol. Nr. 22 und 1 Mol. Diazobenzol	„	„	„	„
27. $^1/_2$ „ des Zwischenproductes Nr. 25 und $^1/_2$ Mol. Salicylsäure	„	„	grün	olivegrün

Beispiel V.

Ein rothvioletter Farbstoff entsteht bei Ersatz des oben angeführten Aldehyd-azokörpers durch 4 Thle. des Zwischenproductes, welches aus p-Diazobenzaldehyd und Amidonaphtolsulfosäure in saurer Lösung erhalten wird. Werden die Combinationsproducte, welche aus molecularen Mengen Diazobenzaldehyd und $\beta_1 \alpha_4 \beta_3$-Amidonaphtolmonosulfosäure oder Nigrotinsäure in alkalischer Lösung entstehen, mit Diamid gekuppelt, so resultiren schwarzviolett färbende Disazofarbstoffe.

Beispiel VI.

Bei Condensation von 0,8 Thln. Diamidsulfat (nach Beispiel IV.) mit 5 Thln. des Zwischenproductes aus p-Diazobenzaldehyd mit $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$-Amidonaphtoldisulfosäure in alkalischer Combination wird nach dem im Uebrigen gleich bleibenden Verfahren ein neuer Farbstoff gewonnen, der ein metallgländes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver darstellt und ungebeizte Baumwolle direct blauviolett färbt.

Beispiel VII.

Man digerirt $6^1/_2$ Thle. des die Wolle grünschwarz färbenden primären Aldehyd-disazofarbstoffes, der durch Combination äquivalenter Mengen p-Diazobenzaldehyd, $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$-Amidonaphtoldisulfosäure und p-Nitrodiazobenzol erhalten wird, in analoger Weise, wie dies bei den vorhergehenden Beispielen beschrieben, mit 1,6 Thln. Diamidsulfat (das wie gewöhnlich unter Zusatz von 1,6 Thln. Soda in Lösung gebracht worden war) vorsichtig in verdünnter essigsaurer Lösung, bis eine Farbenveränderung bemerkbar wird. Man fügt dann zu dem Condensationsproduct 2,7 Thle. des Aldehyd-azofarbstoffes aus p-Diazobenzaldehyd und Salicylsäure und erhitzt noch ungefähr eine halbe Stunde. Die weitere Aufarbeitung ist die gewöhnliche. Der erhaltene Farbstoff stellt ein kupferglänzendes Pulver dar, das in warmem Wasser ziemlich leicht löslich ist und ungebeizte Baumwolle grün färbt.

Die nach diesen Beispielen dargestellten Farbstoffcombinationen sind in der vorstehenden Tabelle mit ihren Eigenschaften aufgeführt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung substantiver Dis- und Polyazofarbstoffe, gekennzeichnet durch die Zusammenkuppelung zweier Molecüle solcher Aldehyd-azofarbstoffe, welche bei der Vereinigung aromatischer p-Diazoaldehyde mit Azofarbstoffcomponenten entstehen, vermittelst Diamid.

Nr. 90596. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von in der Amidogruppe acidylirtem p-Amido-α-naphtol.

Dr. Otto N. Witt in Berlin.

Vom 2. April 1896.

Wenn man im p-Amido-α-naphtol die vertretbaren Wasserstoffatome der beiden Seitenketten durch Acetylgruppen ersetzt, so können der Theorie nach drei verschiedene Verbindungen entstehen:

1. das bei 158° schmelzende, von Grandmougin und Michel (Ber. 25, 978) beschriebene Diacetat, bei welchem sowohl die Amidogruppe, wie die Hydroxylgruppe acetylirt sind,

2. das Amidoacetylnaphtol, bei welchem bloss die Hydroxylgruppe acetylirt ist, und endlich

3. die von mir als „Naphtacetol" bezeichnete Verbindung, in welcher die Hydroxylgruppe intact, die Amidogruppe aber durch Acetyl abgesättigt ist.

Von diesen drei Verbindungen besitzt das Naphtacetol durch seine grosse Reactionsfähigkeit namentlich den Diazoverbindungen gegenüber, mit welchen es durch grosse Schönheit ausgezeichnete Farbstoffe erzeugt, ein hervorragendes technisches Interesse.

Für die Herstellung des Naphtacetols war bisher kein Verfahren bekannt, es ist daher die Substanz selbst bisher in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben.

Ich habe nun im Gegensatz zu den Angaben von Grandmougin und Michel gefunden, dass Essigsäureanhydrid auf p-Amido-α-naphtol in der Weise reagirt, dass zuerst die Amidogruppe angegriffen wird, die Hydroxylgruppe aber intact bleibt. Erst bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Ueberschusse und in der Wärme wird schliesslich das Diacetat gebildet. Ich habe ferner gefunden, dass dieses Diacetat beim Erwärmen mit Natron- oder Kalilauge rasch in Lösung geht und dass dabei nur die am Hydroxyl sitzende Acetylgruppe abgespalten wird, so dass aus der entstandenen wässerigen Lösung ebenfalls Naphtacetol erhalten werden kann.

Für die fabrikmässige Herstellung von Naphtacetol ist es natürlich zweckmässig, die erstgenannte Bildungsweise zu Grunde zu legen und nur so viel Essigsäureanhydrid zu verwenden, als für die Bildung eines Monoacetats erforderlich ist. Es hat sich ferner als empfehlenswerth erwiesen, das anzuwendende Essigsäureanhydrid zu verdünnen, zu welchem Zwecke Eisessig das geeignetste Mittel ist. Das nachstehende Verfahren liefert Naphtacetol in reinem Zustande und mit vorzüglichen Ausbeuten:

10 kg trockenen salzsauren p-Amido-α-naphtols werden fein zerrieben und in einem emaillirten eisernen Kessel mit 5 kg feingepulvertem entwässertem Natriumacetat innig vermengt und, alsdann mit einem Gemisch aus 5 kg Essigsäureanhydrid und 10 kg Eisessig übergossen und gut durchgerührt. Die Masse schmilzt unter starker Erwärmung zu einem dünnflüssigen Brei, aus welchem das Naphtacetol durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Zweckmässiger ist es indessen, den als Verdünnungsmittel zugesetzten Eisessig zusammen mit dem aus dem Essigsäureanhydrid und dem angewendeten Natriumacetat entstandenen ganz oder theilweise, am besten im Vacuum, abzudestilliren und das zurückbleibende Naphtacetol durch Waschen mit Wasser von den beigemengten Salzen zu befreien.

Das so erhaltene Product kann aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden und wird dann in atlasglänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 187° C. erhalten. In seinen Eigenschaften ist es den Naphtolen sehr ähnlich. Es löst sich unzersetzt in ätzenden Alkalien und wird aus concentrirten Lösungen durch Säuren in Form eines Gerinnsels abgeschieden, welches rasch krystallinische Form annimmt.

Sollte bei dem beschriebenen Verfahren durch unvorsichtiges Arbeiten oder durch irrthümliche Verwendung eines zu grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid Amidonaphtoldiacetat entstanden sein, so ist das Endproduct der Reaction nicht vollkommen klar löslich in verdünnter Natronlauge. Es genügt alsdann, den unlöslichen Antheil abzufiltriren und mit etwa 20 proc. Natronlauge zu erwärmen, bis vollkommene Lösung eintritt. Es ist alsdann das Diacetat in Naphtacetol zurückverwandelt, welches durch Säuren aus der Lauge ausgefällt und mit dem direct gebildeten Product vereinigt werden kann.

Ersetzt man in diesem Verfahren das Essigsäureanhydrid durch die Anhydride anderer Säuren, so entstehen dem Naphtacetol analoge Verbindungen.

Einige Beispiele werden die Allgemeinheit der Reaction beweisen.

Lässt man auf ein inniges Gemenge aus 1,5 Thln. trockenem Natriumacetat mit 3 Thln. Amidonaphtolchlorhydrat auf dem Wasserbade 2,3 Thle. Buttersäureanhydrid einwirken, welches mit 10 Thln. Eisessig verdünnt ist, so erhält man glatt das dem Naphtacetol analoge Mono-Butyryl-Amidonaphtol, welches bei 160 bis 161° schmilzt und in weissen, flachen Nadeln krystallisirt. Ersetzt man in dieser Vorschrift das Buttersäureanhydrid durch die äquivalente Menge, nämlich 2,7 Thle. Valeriansäureanhydrid, so entsteht in ganz gleicher Weise das ebenfalls schön krystallisirende Mono-Valerianyl-Amidonaphtol vom Schmelzpunkte 204 bis 205°. Wird endlich wiederum in dieser Vorschrift die äquivalente Menge, nämlich 3 Thle. Benzoësäureanhydrid statt der bisher genannten Fettsäureanhydride zur Anwendung gebracht, so entsteht das aus Alkohol in glänzenden weissen Nadeln krystallisirende Mono-Benzoyl-Amidonaphtol, welches bei 228 bis 229° schmilzt und dessen Eigenschaften ebenfalls denjenigen des Naphtacetols vollkommen analog sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des in der Amidogruppe acetylirten p-Amido-α-naphtols (Naphtacetols) entweder durch Einwirkenlassen von Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels auf ein Gemenge eines Amidonaphtolsalzes mit Natriumacetat bei mässiger Wärme oder durch Erwärmen von Diacetylamidonaphtol mit wässerigem kaustischem Alkali bis zur vollständigen Lösung.
2. Die Herstellung von dem Naphtacetol analogen Säurederivaten

des p-Amido-α-naphtols durch Verwendung anderer Säureanhydride an Stelle von Essigsäureanhydrid in dem durch Anspruch I. geschützten Verfahren.

Nr. 90770. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus β-Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 6. December 1892.

Blaue Amidoazofarbstoffe, welche sich von Paradiaminen ableiten und aus Nitroazofarbstoffen durch alkalische Reduction dargestellt werden, sind Gegenstand der Patente Nr. 70885 und Nr. 68092. Die Nitrofarbstoffe werden aus den betreffenden Nitrodiazoverbindungen durch Kuppeln mit Naphtolsulfosäuren gewonnen.

Zu rothschwarzen bis blauschwarzen Farbstoffen von ausserordentlicher Farbkraft gelangt man nun, wenn man mit Hülfe der Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023 in folgender Weise Amidoazofarbstoffe herstellt.

Diese Farbstoffe sind die ersten Beispiele von direct schwarzfärbenden Monoazofarbstoffen. Dass die Farbstoffe wirklich solche Monoazofarbstoffe sind, geht daraus hervor, dass man die identischen Farbstoffe durch Verseifen der aus diazotirtem Acetylphenylendiamin dargestellten Monoazofarbstoffe erhält, wobei die Entstehung eines Azoxyderivats ausgeschlossen ist.

Ihre Darstellung geschieht in der Weise, dass man die Diazoverbindungen des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins, $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamins mit Amidonaphtoldisulfosäure in schwach saurer oder alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen vereinigt und diese der Reduction durch Schwefelalkalien oder Alkalipolysulfureten unterwirft, wodurch die freie Amidogruppe im Farbstoffmolecül gebildet wird. Nimmt man die Kuppelung in saurer Lösung vor, so kommt man zu Farbstoffen von anderer Constitution, als wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen reducirten Farbstoffe unterscheiden sich wesentlich im Verhalten gegen salpetrige Säure, indem bei dem sauer gekuppelten Farbstoff nur die eine durch Reduction entstandene Amidogruppe diazotirbar ist, während bei dem alkalisch gekuppelten auch die Amidogruppe der Amidonaphtoldisulfosäure diazotirt werden kann. Man kann hierdurch, von den diazotirten Diamidoazofarbstoffen ausgehend, zu zwei Reihen von neuen Farbstoffen, zu Dis- bezw. Trisazofarbstoffen gelangen, indem man die Diazoverbindungen mit 1 bezw. 2 Mol. einer kuppelungsfähigen Substanz weiter vereinigt.

Die neuen Monoazofarbstoffe stellen in trockenem Zustande bräunliche, krystallinische Massen dar mit metallisch schimmernder Ober-

fläche; die freien Farbstoffsäuren sind in Wasser schwer, die Alkalisalze dagegen leicht löslich. Die Farbstoffe sind von dem im Handel befindlichen Wollschwarz durch ausserordentliche Farbkraft und hervorragendes Egalisirungsvermögen ausgezeichnet, welches ihnen eine Verwendung in einer Reihe von Industrien sichern wird, die den schwarzen Diazofarbstoffen des Handels ihres schlechten Egalisirungsvermögens wegen verschlossen sind; in schwachen Ausfärbungen geben sie der Wolle eine dunkelviolette bis dunkelblaue Farbe.

Beispiel: 18,8 kg $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamin werden unter gutem Rühren mit 40 kg 30 proc. Salzsäure versetzt. Nachdem man hierauf die Temperatur des Gemisches auf 15° C. erniedrigt hat, lässt man eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 25 Liter Wasser langsam und unter Rühren einfliessen, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur 15° nicht wesentlich übersteigt. Nach zweistündigem Rühren ist die Diazotirung beendigt. Man trägt jetzt das Diazotirungsgemisch in eine Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure und 35 kg Soda bezw. 70 kg Natriumacetat in 700 Liter Wasser ein. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendigt.

Man erwärmt jetzt die Lösung auf 60° und versetzt mit 50 bis 60 kg krystallisirtem Schwefelnatrium in Wasser gelöst. Die Reduction ist nach einstündigem Rühren beendigt. Nachdem man die Lösung auf 40 bis 50° abgekühlt hat oder auch sofort, wird mit Essigsäure oder einer Mineralsäure vorsichtig angesäuert, wobei sich der Farbstoff mit etwas Schwefel gemengt ausscheidet. Er wird durch Auflösen in Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzer alkaliechter Säuremonoazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin und $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamin einerseits und Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023 in schwach saurer oder alkalischer Lösung andererseits erhaltenen Farbstoffe mit Schwefelalkalien oder Polysulfureten der Alkalien in neutraler oder alkalischer Lösung reducirt.

Nr. 90962. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 3. September 1892.

In der Patentschrift Nr. 63074 werden blaue substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Combination mit der Benzoylverbindung derjenigen $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S dargestellt wird. Es wird in der Patentschrift angegeben,

dass diese $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure selbst sich zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe nicht eigne, da sie mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und ähnlicher Basen — ebenso wie die durch Sulfuriren von $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure — nur Farbstoffe von stumpfem Ton und geringem Werth liefern soll.

Es hat sich nun gezeigt, dass die oben genannte $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit den erwähnten Tetrazokörpern ein Zwischenproduct zu liefern im Stande ist, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit 1 Mol. eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfosäuren combinirt werden kann.

Von besonderem technischen Werth erwies sich derjenige gemischte Farbstoff, welcher aus 1 Mol. Tetrazodianisol, 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure entsteht.

Beispiel: 24,4 kg Dianisidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt; die Lösung der letzteren giebt man zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 23,9 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure; das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines blauschwarzen Niederschlages ab. Sobald die Bildung desselben beendet ist, fügt man eine Lösung von 24,6 kg α_1-naphtol-α_2-monosulfosaurem Natron zu und lässt die Mischung längere Zeit rühren. Alsdann wird angewärmt, der Farbstoff mit Salzwasser ausgefällt und abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade prachtvoll grünstichig blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Dianisidins zunächst in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol. dieser Säure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe dann einwirken lässt auf 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure.

Nr. 91036. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 88391 vom 1. December 1893.

Vom 22. März 1895.

Bei der weiteren Ausbildung des in der Patentschrift Nr. 88391 gekennzeichneten Verfahrens wurde gefunden, dass die nachstehend angeführten Combinationen Farbstoffe von derselben Bedeutung sind, wie diejenigen des Hauptpatentes.

Die Darstellungsweise der neuen Farbstoffe, welchen eine schwarzblaue bis tiefschwarze Nuance zukommt, ist derjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes Nr. 88391 völlig analog.

Ihre charakteristischen Eigenschaften sind in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der wässerigen Lösung	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach Zusatz von Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin	Graubraunes Pulver mit Metallglanz	Trübviolett	Blauroth	Blau	Röthlichgraue Fällung	Röthlichgrauschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Graubraunes Pulver mit Metallglanz	Trübviolett	Blauroth	Blau	Röthlichgraue Fällung	Violettgrauschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin	Graubraunes Pulver mit Metallglanz	Trübblauviolett	Trübrothviolett	Blau	Grauviolette Fällung	Bläulichgrauschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Graubraunes Pulver mit Metallglanz	Trübblauviolett	Trübrothviolett	Blau	Grauviolette Fällung	Blauschwarz
Benzidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H	Graubraunes Pulver mit Metallglanz	Röthlichblau	Etwas rothstichiger	Reinblau	Violette Fällung	Röthlichblau
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin	Graues Pulver mit Metallglanz	Braunroth	Trübroth	Trübblau	Grauviolette Fällung	Schwarz
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Graues Pulver mit Metallglanz	Braunroth	Trübroth	Blau	Grauviolette Fällung	Schwarz
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin	Graues Pulver mit Metallglanz	Trübblauviolett	Trübviolett	Trübröthlichblau	Grauviolette Fällung	Schwarz
Tolidin + Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin	Graues Pulver mit Metallglanz	Trübviolett	Rothviolett	Graublau	Grauviolette Fällung	Tiefschwarz

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des im Patentanspruch des Patentes Nr. 88391 geschützten Verfahrens folgende nach diesem dargestellte Combinationen.

Die Herstellung der Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S geschieht unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 54116 bezw. Nr. 73551; soweit die aus Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in Patent Nr. 70201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung des durch dieses Patent geschützten Verfahrens.

Benzidin + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.), m-Toluylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.), m-Toluylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.), Amidonaphtoldisulfosäure H,

Tolidin + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Sulfanilsäure (diaz.), m-Toluylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylendiamin,

" + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S + Naphthionsäure (diaz.), m-Toluylendiamin.

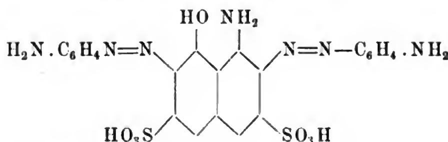
Nr. 91141. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Sechster Zusatz zum Patente Nr. 84390 vom 21. Februar 1895.

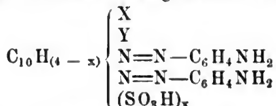
Vom 11. April 1895.

In der Patentschrift Nr. 84390 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe, welches darin besteht, dass man die Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitution



mit Aminen, Phenolen etc. combinirt.

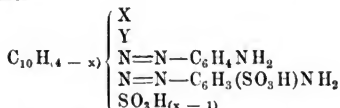
In der Patentschrift Nr. 86199 wurde dann gezeigt, dass ganz allgemein die mittelst 2 Mol. p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:



$$C_{10}H_{(4-x)}\begin{cases} X \\ Y \\ N=N-C_6H_4NH_2 \\ N=N-C_6H_4NH_2 \\ (SO_3H)_x \end{cases}$$

durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe übergeführt werden können, deren äusserst werthvolle Eigenschaften darauf zurückzuführen sind, dass sie den Complex (Naphtalinderivat + 2 Mol. p-Phenylendiaminrest) enthalten.

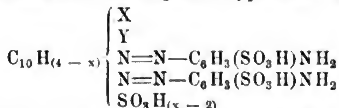
Bei weiterer Ausbildung dieser Verfahren hat sich, wie in den Patentschriften Nr. 86915 und Nr. 88848 gezeigt ist, ergeben, dass man Farbstoffe von denselben werthvollen Eigenschaften erhält, wenn man die mit den vorgenannten Producten isomeren Substanzen der allgemeinen Formel



$$C_{10}H_{(4-x)}\begin{cases} X \\ Y \\ N=N-C_6H_4NH_2 \\ N=N-C_6H_3(SO_3H)NH_2 \\ SO_3H_{(x-1)} \end{cases}$$

die mittelst 1 Mol. p-Nitranilinsulfosäure und 1 Mol. p-Nitranilin aus gewissen Naphtalinderivaten erhalten werden, nach dem Tetrazotiren mit m-Toluylendiamin combinirt.

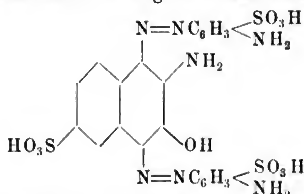
Es hat sich nun weiterhin gezeigt, dass man bei Herstellung von Farbstoffen der erwähnten Körperclasse auch noch das zweite Nitranilinmolecül durch Nitranilinsulfosäure ersetzen kann, also eine Tetrazoverbindung anwendet, welche um eine weitere Sulfogruppe reicher ist, und deren Constitution der nachfolgenden typischen Formel entspricht:



$$C_{10}H_{(4-x)}\begin{cases} X \\ Y \\ N=N-C_6H_3(SO_3H)NH_2 \\ N=N-C_6H_3(SO_3H)NH_2 \\ SO_3H_{(x-2)} \end{cases}$$

Ein solches Product wird z. B. erhalten aus $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure durch Combination mit 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolsulfosäure und darauf folgende Reduction.

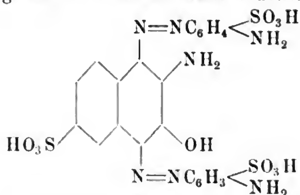
Diese Substanz besitzt die folgende Zusammensetzung:



Der aus ihr erhältliche Farbstoff unterscheidet sich speciell von dem, welcher nach der Patentschrift Nr. 88848 erhalten wird, durch eine grössere Lichtechtheit und kann daher in vielen Fällen als ein werthvoller Ersatz desselben benutzt werden.

Beispiel: 16 kg des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden mittelst 3,5 kg Nitrit aus salzsaurer Lösung in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblaue Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein metallisch glänzendes Pulver dar, das wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem mit blauer Farbe löslich ist. Aus der wässerigen Lösung wird derselbe von Alkalien ohne Farbenumschlag theilweise gefällt: Mineralsäuren schlagen die freie Farbsäure in blauschwarzen Flocken vollständig nieder. In Alkohol ist der neue Farbstoff unlöslich; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die Lösung wird beim Verdünnen erst violettblau, dann fallen braunviolette Flocken aus; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- und Seifenbade intensiv blauschwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 84390 und dessen Zusätzen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

Nr. 91283. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von neuen Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des D. R.-P. Nr. 53076.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 6. December 1892.

In den Patentschriften Nr. 70885 und Nr. 68022 ist eine neue Classe von blauen Amidoazofarben beschrieben, welche sich vom p-Phenylen-, p-Toluylen- und Xylylendiamin bezw. vom $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten. Diese Farbstoffe wurden aus den entsprechenden Nitrofarbstoffen (aus p-Nitranilin und seinen Homologen und $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamin einerseits und Oxynaphtalinsulfosäuren etc. andererseits) durch sogen. alkalische Reduction mittelst Schwefelnatrium, Traubenzucker, Polysulfureten der Alkalien etc. erhalten.

Es hat sich nun gezeigt, dass, wenn man die Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53076 anwendet, man zu rothen bis rothvioletten Farbstoffen gelangt, welche in ihren Echtheitseigenschaften von keinem der im Handel befindlichen rothen Azofarbstoffe übertroffen oder auch nur erreicht werden.

Bei Darstellung der neuen Farbstoffe werden als Ausgangsmaterial die Farbstoffe benutzt, welche erhalten werden (s. Patent Nr. 55024), wenn man die Diazoverbindungen des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins, p-Nitro-m-xylidins, $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamins in saurer Lösung mit Amidonaphtolmonosulfosäure G zu Monoazofarben vereinigt. Das Verfahren besteht darin, dass man diese Nitrofarbstoffe durch sogen. alkalische Reduction in Amidoazofarbstoffe überführt. Es wird dabei bemerkt, dass durch Reduction von solchen Nitrofarbstoffen, welche nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung gekuppelt sind, Amidoazofarbstoffe erhalten werden, welche mit den vorliegenden Farbstoffen nicht identisch sind und denselben an Klarheit und Schönheit der Nuance erheblich nachstehen. Derartige durch Reduction des alkalisch gekuppelten Farbstoffes erhältliche Farbstoffe sind bereits in der Patentschrift Nr. 81836 erwähnt.

Die reducirten Monoazofarbstoffe sind gleichzeitig Basen und Säuren. Durch Zusatz von Mineralsäuren fallen aus den Lösungen die freien, in Wasser äusserst schwer löslichen Farbstoffsulfosäuren aus, deren saurer Charakter sich dadurch verräth, dass sie im Stande sind, essigsaure und kohlensaure Salze zu zerlegen; im letzteren Falle erhält man die in Wasser ziemlich leicht löslichen Alkalisalze, welche gut krystallisiren und in trockenem Zustande ein metallglänzendes, röthlich- bis grünlichbraunes Aussehen haben.

Die Farbstoffe sind ausgezeichnet durch ausserordentlich grosse Farbkraft und Alkalibeständigkeit, hervorragendes Egalisirungsver-

mögen, sehr gute Waschechtheit und Lichtechtheit, die den besten rothen Azofarbstoffen nicht nachsteht.

Beispiel: 4,1 kg Natronsalz des sauer gekuppelten Monoazofarbstoffes aus p-Nitranilin und Amidonaphtolsulfosäure G werden in circa 100 Liter Wasser gelöst, die Lösung auf 60° erwärmt und mit 4,5 kg krystallisirtem Schwefelnatrium, in Wasser gelöst, versetzt. Nach halbstündigem Rühren ist die Reduction beendigt. Dabei schlägt die rothviolette Farbe der Lösung in eine gelbrothe um. Nachdem auf 40 bis 50° abgekühlt ist, oder auch sofort, wird mit 6 bis 7 kg Essigsäure bezw. der entsprechenden Menge einer Mineralsäure angesäuert, wobei sich der Farbstoff, mit etwas Schwefel gemengt, als hellrother Niederschlag abscheidet; er wird abfiltrirt und durch Auflösung in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer rother bis rothvioletter alkaliechter Säureazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäure G des D. R.-P. Nr. 53076, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin, p-Nitro-m-xylidin, $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin einerseits und Amidonaphtolsulfosäure G des D. R.-P. Nr. 53076 andererseits in saurer Lösung erhaltenen Farbstoffe mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker, Schwefelnatrium, Polysulfureten der Alkalien, Zinnoxydul, Eisenoxydulhydrat, in neutraler oder alkalischer Lösung behandelt.

Nr. 91506. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituirten $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäuren.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 23. April 1895.

Die β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure des Patentes Nr. 79014 eignet sich nicht zur Herstellung symmetrischer Disazofarbstoffe; so ist z. B. der durch Combination derselben mit Tetrazodiphenyl erhaltene Farbstoff in Wasser fast vollständig unlöslich und färbt deshalb ungebeizte Baumwolle so gut wie gar nicht an. Um mit obiger Säure brauchbare Farbstoffe zu erhalten, ist es nothwendig, neben ihr noch andere Componenten, welche leicht lösliche Derivate liefern, in das Farbstoffmolecül einzuführen.

Wie sich nun gezeigt hat, verhalten sich die methylirten und äthylirten β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäuren ganz verschieden, indem die daraus mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine erhaltenen symmetrischen Disazofarbstoffe in Wasser leicht löslich sind, und ungebeizte Baumwolle in grauen bis schwarzen Tönen anfärben, die eine hervorragende Echtheit gegen Seife und Licht besitzen. In der Echtheit übertreffen sie in gewisser Beziehung noch die aus der nichtsubstituirten β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure dargestellten Farbstoffe des Patentes Nr. 55648; die letzteren zeigen die eigenthümliche Eigen-

schaft, dass ihre in der Kälte blaugrauen Lösungen in der Wärme rothviolett gefärbt werden; derselbe Farbenumschlag tritt ein, wenn die gefärbte Faser der Hitze ausgesetzt wird, ein Nachtheil, welcher in der bekannten ungenügenden Bügelechtheit der betreffenden Farbstoffe (Diaminschwarz) zu Tage tritt. Unerwarteter Weise besitzen nun die neuen Farbstoffe diese Eigenschaft nicht und sind deshalb für manche Verwendungen den Farbstoffen des Patentes Nr. 55648 überlegen.

Die Alkylderivate lassen sich auf zweierlei Art erhalten, einmal, indem die β-Naphtoldisulfosäure G durch Erhitzen mit Mono- oder Dimethyl- oder Aethylamin im Autoclaven auf Temperaturen über 200° in die entsprechenden alkylirten β-Naphtylamindisulfosäuren übergeführt wird und diese dann mit Aetzalkalien bei ca. 210 bis 220° verschmolzen werden; ferner durch Methyliren oder Aethyliren der Amidonaphtolmonosulfosäure G des erloschenen Patentes Nr. 53076.

Die in der Patentschrift Nr. 73128 beschriebenen Alkylderivate der Amidonaphtoldisulfosäure H liefern bekanntermaassen reinblaue Farbstoffe, im Gegensatz zu den grauen bis schwarzen Producten aus den hier verwendeten Ausgangsmaterialien.

Beispiele.

I. Die in bekannter Weise aus 18,4 kg Benzidin erhaltene Tetrazoverbindung wird in alkalischer Lösung mit 54 kg Dimethyl-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure vereinigt und der nach mehrstündigem Stehenlassen fertig gebildete Disazofarbstoff in üblicher Weise isolirt. Er färbt Baumwolle direct röthlichgrau bis schwarz.

II. Die Tetrazoverbindung aus 21,4 kg Dianisidin wird mit der alkalischen Lösung von 54 kg Monoäthyl-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure vereinigt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blaugrau bis tiefschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von ungebeizte Baumwolle grau bis schwarz färbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 55648 an Stelle der nicht alkylirten Säure 2 Mol. der Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- oder Diäthyl-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure mit Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodiphenoläther vereinigt werden.

Nr. 91507. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkalischem Bade färben.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 56456 vom 20. December 1889.

Vom 27. April 1895.

Azofarbstoffe, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkalischem Bade ohne Beize anfärben, werden nach dem Verfahren des Hauptpatentes wie folgt erhalten:

p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) oder m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107°) werden diazotirt und die erhaltenen Diazoverbindungen mit Amidonaphtoldisulfosäure G oder H, mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S oder mit Chromotropsäure gepaart; darauf werden die so erhaltenen nitrirten Azofarbstoffe, welche wohl Wolle, nicht aber Baumwolle anfärben, durch Reduction in alkalischer Flüssigkeit in Azoxyazofarbstoffe umgewandelt. In dieser Richtung wirkende Reductionsmittel sind: Traubenzucker, arsenige Säure und Schwefelnatrium.

Beispiel I.

a) 13,8 kg p-Nitranilin werden in üblicher Weise diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 23,9 kg Amidonaphtoldisulfosäure G gepaart. Sobald die Paarung beendet ist, setzt man, ohne den gebildeten Farbstoff auszuscheiden, Natronlauge von 40° B., dann 13 kg Traubenzucker (in wenig Wasser gelöst) zu und erwärmt das Ganze auf 40° C.

Man erhält die Mischung vier bis sechs Stunden hindurch unter Umrühren auf dieser Temperatur.

Der nitrirte Farbstoff, welcher braun war und nur Wolle färbte, verwandelt sich in einen schwarzen Farbstoff, der Baumwolle färbt. Man fällt mit 10 bis 15 Proc. Kochsalz, filtrirt, presst ab und trocknet.

b) 13,8 kg p-Nitranilin (Schmelzp. 147°) werden diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 31,9 kg Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062) gepaart; nach beendeter Paarung verfährt man genau so, wie im vorigen Beispiel (Ia) für die übrigen Operationen angegeben ist. Der erhaltene Farbstoff ist blau.

c) 13,8 kg p-Nitranilin werden diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 24 kg Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (Patent Nr. 67829) gepaart; nach beendeter Paarung verfährt man im Uebrigen ebenso wie in den Beispielen Ia. und Ib. Der erhaltene Farbstoff ist blau.

d) 13,8 kg p-Nitranilin werden diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 21,8 kg Chromotropsäure (Patent Nr. 67563) gepaart; im Uebrigen ist das Verfahren dasselbe wie in den Beispielen Ia., Ib. und Ic. Man erhält einen violetten Farbstoff.

Beispiel II.

a) 15,2 kg p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) werden diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 31,9 kg Amidonaphtoldisulfosäure H gepaart; man lässt einige Stunden ruhig stehen und setzt dann dem Gemisch Natronlauge von 40° B. und hierauf 13 kg Traubenzucker, in wenig Wasser gelöst, zu; man erhitzt das Gemisch auf 40° C. und erhält es vier bis sechs Stunden hindurch auf dieser Temperatur. Man fällt mit 10 bis 15 Proc. Kochsalz, filtrirt und trocknet. Der erhaltene Farbstoff ist blau.

b) 15,2 kg p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) werden diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 24 kg Dioxynaphtalinmonosulfo-

säure S gepaart; sobald die Paarung beendet, behandelt man das Gemisch genau, wie im Beispiel IIa gesagt wurde. Der erhaltene Farbstoff ist blau.

Beispiel III.

15,2 kg m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107°) werden diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 23,9 kg Amidonaphtoldisulfosäure G gepaart; man lässt das Gemisch einige Stunden ruhig stehen, dann setzt man ihm, ohne den gebildeten Farbstoff auszuscheiden, Natronlauge von 40° B. und 13 kg Traubenzucker zu. Nun erhitzt man auf 40° C. und erhält vier bis sechs Stunden auf dieser Temperatur. Man fällt den Farbstoff mit 10 bis 15 Proc. Kochsalz, filtrirt, presst ab und trocknet. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle braunroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung von Nitroazofarbstoffen, die nur Wolle färben, in Azoxyazofarbstoffe, welche vegetabilische Fasern färben, darin bestehend, dass nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 56456 die Nitroazokörper, welche durch Paarung der Diazoverbindung von

p-Nitranilin mit Amidonaphtoldisulfosäure G, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, Amidonaphtoldisulfosäure H oder Chromotropsäure;

p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) mit Amidonaphtoldisulfosäure H oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure S;

m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107°) mit Amidonaphtoldisulfosäure G

erhältlich sind, mit alkalischen Reductionsmitteln behandelt werden.

Nr. 91721. Cl. 22. Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safraninen und β-Naphtol.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 31. Mai 1895.

Die Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safranin und β-Naphtol bildet bereits den Gegenstand verschiedener Patente. Die Combination von Diazosafranin mit β-Naphtolnatrium in alkalischer Lösung giebt ein wasserunlösliches Product. Aus diesem wird nach dem Patent Nr. 61692 durch Behandlung mit Säuren ein löslicher Farbstoff erhalten. Nach dem englischen Patent Nr. 18769 von 1893 wird der unlösliche Safraninazofarbstoff gleichfalls wasserlöslich, wenn man ihn genügend mit Wasser auswäscht.

Der gleiche Erfolg wird nach dem Patent Nr. 85932 erreicht, indem man Diazosafranin auf freies β-Naphtol in Gegenwart von Kohlensäure oder organischen Säuren einwirken lässt, wobei der wasserlösliche Farbstoff direct entsteht.

Während nun nach diesen bekannten Verfahren einerseits das

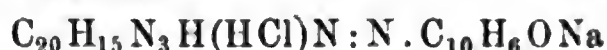
Product der alkalischen Combination von Diazosafranin mit β-Naphtol weiter verarbeitet, oder andererseits ein wasserlösliches Safraninazo-β-naphtol durch Combination in organisch saurer Lösung erzielt wird, lässt sich nach neueren Versuchen das gleiche Resultat erzielen, wenn man sowohl überschüssiges Alkali als überschüssige Säure vermeidet und genau 1 Mol. salzsaures Diazosafraninchlorid auf 1 Mol. β-Naphtolnatrium unter Zugrundelegung der Reactionsgleichung:

$$C_{20}H_{16}N_3(HCl) . NNCl + C_{10}H_7ONa = C_{20}H_{16}N_3(HCl)NNC_{10}H_6OH$$

einwirken lässt.

Dabei gewinnt man mit dem Mindestmaass der nöthigen Reagentien und Operationen den wasserlöslichen Safraninazofarbstoff auf die einfachste Weise in vorzüglicher Ausbeute.

Das Verfahren ergab sich aus der Ueberlegung, dass bei der Darstellung des Safraninazo-β-naphtols in alkalischer Lösung das eine, nach den neuesten Untersuchungen von Fischer und Hepp an der Imidogruppe des Safranins haftende Chlorwasserstoffmolecül nicht abgespalten werde, dem hierbei entstehenden Safraninazo-β-naphtol sonach die Formel zukomme:



$$C_{20}H_{15}N_3H(HCl)N:N . C_{10}H_6ONa$$

und es sich bei Umwandlung des in Wasser unlöslichen in einen darin löslichen Farbstoff nicht um Darstellung eines Salzes, sondern um Abspaltung von Natrium aus dem salzsauren Azosafranin-β-naphtolnatrium handle, was entweder durch Behandlung mit Säuren oder durch Zersetzung des in Wasser dissociirbaren Natronsalzes durch fortgesetztes Auswaschen mit Wasser geschehen könne.

Bei Einhaltung der in der obigen Reactionsgleichung gegebenen Verhältnisse durfte man, falls die eben erwähnte Annahme richtig war, die Entstehung eines wasserlöslichen Safraninazo-β-naphtols erwarten und der Versuch entsprach thatsächlich der Voraussetzung.

Indessen liegen Analysen der wasserlöslichen Safraninazonaphtolfarbstoffe nicht vor, und es wäre auch eine andere Deutung des Farbstoffbildungsprocesses möglich.

Nach den im englischen Patent Nr. 18769/93 angegebenen Verhältnissen geht die Farbstoffbildung nach folgender Gleichung vor sich:

1. $C_{20}H_{16}N_3NH_2(HCl) + NaNO_2 + HCl = 2H_2O + NaCl$
   $+ C_{20}H_{16}N_3N_2Cl$ oder $C_{20}H_{15}N_2NH(HCl)NNOH$,
2. $C_{20}H_{16}N_3N_2Cl + C_{10}H_7ONa = NaCl$
   $+ C_{20}H_{16}N_3N_2C_{10}H_6OH$ oder
3. $C_{20}H_{15}N_2NH(HCl)N_2OH + C_{10}H_7ONa =$
   $C_{20}H_{15}N_2NH(HCl)N:NC_{10}H_6ONa$.

Der Process kann also nach der Formel 2. verlaufen und dann käme dem durch Auswaschen mit Wasser aus dem unlöslichen Safraninazo-β-naphtol entstehenden Farbstoff die Formel:



$$C_{20}H_{16}N_3N:NC_{10}H_6OH$$

zu, d. h. der Farbstoff wäre weder ein Alkali noch ein Säuresalz, oder der Process verläuft nach der Formel 3, worauf dann beim Auswaschen mit Wasser die Abspaltung von Natrium stattfände und dem hierbei entstehenden wasserlöslichen Safraninazo-β-naphtol die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_2NH(HCl)N:NC_{10}H_6OH$ zugeschrieben werden müsste; der Farbstoff wäre in diesem Falle das salzsaure Salz einer Farbstoffbase. Die letztere Auffassung führte zu dem vorliegenden Verfahren.

In welcher Art der Process verläuft, ist aus dem englischen Patent Nr. 18769/93 nicht zu entnehmen; auch ergiebt sich daraus nicht ohne Weiteres das vorliegende Verfahren, besonders da das englische Patent die Ursache der Unlöslichkeit des bei der Combination von Diazosafranin mit β-Naphtolnatrium entstehenden Safraninazo-β-naphtols den Verunreinigungen, welche zur Löslichmachung desselben durch Waschen entfernt werden, zuschreibt, während nach vorliegender Auffassung die Ursache der Unlöslichkeit in der Zusammensetzung des Farbstoffes zu suchen ist.

Die Vortheile des neuen Verfahrens gegenüber den bekannten bestehen darin, dass durch Vermeidung eines Ueberschusses an Lauge und Verwendung der berechneten Menge Säure die Operationen der Patentschrift Nr. 61692 und des englischen Patentes Nr. 18769/93 erspart werden. Mit Bezug auf das Verfahren des Patentes Nr. 85932 wird erstens die Fällung des Naphtols mit Salzsäure aus der Naphtolnatriumlösung und zweitens der Zusatz von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat vermieden und gleichzeitig wird dadurch, dass dem Diazosafranin das Naphtol in Lösung als Natriumsalz dargeboten wird, eine möglichst rasch verlaufende Combination unter völliger Ausnutzung des β-Naphtols und Safranins erzielt.

Beispiel: 36,5 kg Tolusafranin werden in ca. 600 Liter Wasser gelöst, mit 25 kg gewöhnlicher Salzsäure (von etwa 30 Proc. HCl) versetzt und in der Kälte mit 7 kg Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man alsdann unter starkem Umrühren zu einer kalt gehaltenen Lösung von 16,7 kg β-Naphtolnatrium in ca. 500 Liter Wasser fliessen. Anstatt das Diazosafranin zur β-Naphtollösung zu geben, kann man mit gleichem Erfolge die β-Naphtollösung zur Diazolösung giessen.

Die Farbstoffbildung tritt sofort ein und ist nach einigen Stunden beendet. Man erhitzt zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt heiss ab. Der Farbstoff löst sich in Wasser leicht auf.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen, darin bestehend, dass man gleiche Molecüle salzsauren, schwefelsauren oder salpetersauren Diazosafraninchlorids, -sulfats oder -nitrats und β-Naphtolnatrium oder -kalium unter Vermeidung sowohl überschüssiger Säure wie überschüssigen Alkalis auf einander einwirken lässt. Die zur Verwendung kommenden Safranine sind das Phenosafranin, das Safranin T und das Safranin AS.

Nr. 91817. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Vom 22. März 1896.

In der Patentschrift Nr. 90357 ist eine neue Classe substantiver Azofarbstoffe beschrieben, welche als Dianhydroderivate des Diamids charakterisirt sind und der allgemeinen Formel



$$P-N=N-R-HC=N-N=CH-R-N=N-P$$

entsprechen, worin R das Radical eines aromatischen Paraldehyds und P eine Azocomponente bedeutet.

Es wurde nun neuerdings ein von dem bereits beschriebenen Verfahren durchaus verschiedener Weg zur Herstellung dieser werthvollen Farbstoffe gefunden, wobei die Dianhydrotetrazokörper als Ausgangsproducte dienen. Während aber die Erzeugung solcher Tetrazokörper durch Diazotirung aus den entsprechenden Diaminen nach der bis jetzt üblichen Methode technisch nicht durchführbar ist, lässt sich diese Gruppe von Tetrazokörpern vortheilhaft auf dem neuen Wege der Kuppelung von Diazoverbindungen, und zwar der Paradiazoaldehyde vermittelst Diamid gewinnen. Das Diamid kommt hierbei zweckmässig in Form seiner Salze zur Verwendung, kann aber auch durch Diamidhydrat und andere Diamidverbindungen ersetzt werden, welche unter den Reactionsbedingungen Diamid liefern oder wie Diamid wirken. Es hat sich nämlich gezeigt, dass 1 Mol. Diamid sich mit 2 Mol. eines p-Diazobenzaldehyds schon in kalter wässeriger saurer Lösung zu einer Dianhydrotetrazoverbindung vereinigt, und es wurde des Weiteren beobachtet, dass diese neue Classe von Tetrazokörpern sich in normaler Weise mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen einer Azofarbstoffcomponente kuppeln lässt.

Ein derartiger Verlauf der Reaction ist um so bemerkenswerther, als die Diazoaldehyde in soda- oder natronalkalischer Auflösung durch Diamid unter Gasentwickelung eine rasche Zersetzung erleiden, während die Bildung der Dianhydrotetrazoverbindungen, wie oben erwähnt, in saurer Lösung rasch und glatt vor sich geht, und da ferner diese Anhydroverbindungen einer secundären Einwirkung der Diazogruppe auch in alkalischer Lösung genügend lange widerstehen, um die technische Ausführbarkeit der Reaction zu sichern.

Es empfiehlt sich nicht, diese leicht zersetzlichen Tetrazokörper zu isoliren; man verfährt vielmehr in der Weise, dass man auf die schwach saure Diazolösung Diamidsalze kurze Zeit einwirken lässt und die Flüssigkeit dann mit dem Azofarbstoffcomponenten in sodaalkalischer, eventuell schwach saurer Lösung vereinigt. Die Identität der so erhaltenen Farbstoffe mit den entsprechenden des Patentes Nr. 90357 beweist den hier geschilderten Verlauf der Reaction.

Alle nach der einen oder anderen Methode vom Diamid sich ableitenden substantiven Azofarbstoffe, die der Kürze halber als „Diamidfarbstoffe" bezeichnet werden, besitzen die Eigenthümlichkeit, beim anhaltenden Erwärmen mit Säuren in die entsprechenden Aldehydazofarbstoffe zerlegt zu werden.

Eine Abänderung der Darstellung der Dianhydrotetrazoverbindungen etwa in der Weise, dass die Diazoaldehyde vermittelst Alkali zuerst in die Isodiazoverbindungen übergeführt und diese mit Diamid gekuppelt werden, dann Rückverwandlung der Dianhydroisotetrazoverbindungen vermittelst Säure bietet technisch keinerlei Vorzüge.

Dagegen hat sich gezeigt, dass sich ein Theil der vorliegenden substantiven Farbstoffe auch in der Weise erhalten lässt, dass das Diamid statt den Diazoaldehyden den mit diesen zu combinirenden Azofarbstoffcomponenten beigemengt wird.

Diese Modification eignet sich jedoch nur für solche Combinationen, welche sich in schwach saurer Lösung vollziehen, insbesondere für Combinationen der aromatischen Amine und deren Sulfosäuren.

Beispiele:

a) Darstellung des Tetrazokörpers.

1,2 Thle. p-Amidobenzaldehyd werden in ca. 200 Thle. Wasser unter Zusatz von 6 Thln. Salzsäure (25proc.) in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf ca. 15° mit 0,7 Thln. Nitrit diazotirt. Die Diazolösung wird von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltrirt, hierauf mit Eis auf ca. 5° abgekühlt und mit einer Lösung von 0,65 Thln. Diamidsulfat versetzt. Die hellgelbe Farbe der Diazolösung geht bald in Dunkelgelb über und nach etwa viertelstündigem Stehen darf die Bildung der Tetrazoverbindung als vollendet angesehen werden. Das Ende der Einwirkung lässt sich übrigens auch daran erkennen, dass die Lösung mit kuppelungsfähigen Verbindungen in Gegenwart von Soda glatt und ohne Stickstoffentwickelung sich vereinigen lässt.

Da die neue Tetrazoverbindung sowohl beim Erwärmen als auch schon bei längerem Stehen bei niederer Temperatur sich leicht zersetzt, so ist es angezeigt, deren Lösung möglichst rasch zur Farbstoffbildung zu verwenden.

b) Darstellung der Farbstoffe.

Beispiel I.

Kuppelung mit $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure.

Die nach obigem Verfahren aus 1,2 Thln. Amidobenzaldehyd hergestellte Lösung der neuen Tetrazoverbindung wird mit einer sodaalkalischen Lösung von 2,5 Thln. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure vereinigt. Der Farbstoff scheidet sich sofort in Form eines dunklen Niederschlages

aus. Er bildet nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen ein metallglänzendes Pulver, welches ungebeizte Baumwolle direct rothviolett anfärbt.

Ersetzt man in diesem Beispiel die α-Naphtolmonosulfosäure durch die entsprechende ε-Naphtoldisulfosäure (3,5 Thle.) unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen, so entsteht ein ähnlicher Farbstoff von blaustichigerem Ton. Bei der Verbindung mit Dioxynaphtoësulfosäure entsteht ein schwarzvioletter Farbstoff.

Beispiel II.

Kuppelung mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Lässt man die Tetrazolösung auf 2,5 Thle. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung einwirken, so bildet sich zuerst ein violetter Zwischenkörper, indem offenbar anfangs nur eine Diazogruppe zur Einwirkung kommt. Erst nach und nach findet dann auch die Vereinigung mit der zweiten Diazogruppe statt, wobei die ursprünglich violette Farbe in Blau übergeht unter gleichzeitiger Abscheidung des Farbstoffes.

Derselbe bildet, in bekannter Weise gereinigt, ein messingglänzendes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle kräftig indigoblau.

In ganz gleichartiger Weise verläuft die Kuppelung mit anderen Amidonaphtolsulfosäuren. So färbt z. B. die Verbindung von

1 Mol. Anhydrotetrazoverbindung mit:

2	Mol.	Amidonaphtolsulfosäure ($\beta_1\alpha_4\beta_3$)	schwarzviolett
2	„	Amidonaphtolsulfosäure ($\beta_1\alpha_3\beta_4$)	schwarzviolett
2	„	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauviolett
2	„	$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	blauviolett
2	„	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure	blauviolett

(vergl. Patent Nr. 80668).

Die hierbei erhaltenen Schattirungen sind erheblich rothstichiger als die entsprechenden Abkömmlinge der Diphenylbasen, wie sie nach den Patenten Nr. 55648, 74593, 75469, 83011, 82966, deren Verfahren hier theilweise mitbenutzt wird, gewonnen werden.

Beispiel III.

Wird die Kuppelung mit den in Beispiel II. genannten Verbindungen statt in sodaalkalischer Lösung in Gegenwart von Essigsäure vorgenommen, so entstehen isomere Farbstoffe von rothstichigeren Tönen, wie dies bei der Anwendung der gewöhnlichen Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 74593 beobachtet worden ist.

So werden z. B. 3,2 Thle. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit der zur Bildung des neutralen Natronsalzes nöthigen Menge Soda in Wasser gelöst, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und mit

1 Thl. Natriumacetat versetzt. Dann lässt man unter Eiskühlung die aus 1,2 Thln. Amidobenzaldehyd und 0,65 Thln. Diamidsulfat bereitete Tetrazolösung einfliessen. Nach etwa zehnstündigem Stehen ist die Farbstoffbildung vollendet. Man wärmt auf, neutralisirt mit Soda und salzt aus. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct blauviolett.

Die nach Beispiel II. und III. dargestellten Farbstoffe lassen sich gemäss Patent Nr. 65651 in sodaalkalischer Lösung leicht weiter kuppeln mit 1 oder 2 Mol. einer Diazoverbindung oder eines Zwischenkörpers aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer Azocomponente, sowie mit einem halben Molecül einer Tetrazoverbindung.

So entsteht z. B. durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzol auf den in Beispiel III. erwähnten Farbstoff eine Verbindung, welche ungebeizte Baumwolle blauschwarz färbt.

Durch Vereinigung mit 1 Mol. Zwischenkörper Tetrazodiphenyl-Amidonaphtoldisulfosäure entsteht ein blauer, mit 2 Mol. Zwischenkörper Tetrazodiphenyl-Salicylsäure ein russisch grüner Farbstoff u. s. w.

Beispiel IV.

Kuppelung der Dianhydrotetrazoverbindung mit 2 Mol. Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1 \beta_4$).

27 Thle. $\beta_1 \beta_4$-naphtylaminsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und nach erfolgter Zugabe von 10 Thln. Natriumacetat bei niedriger Temperatur mit einer nach Verfahren a) hergestellten Tetrazolösung aus 12 Thln. p-Amidobenzaldehyd vereinigt.

Die entstandene Verbindung scheidet sich bald als schwarzvioletter Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Stehen wird aufgewärmt, mit Soda neutralisirt und der hierbei theilweise mit rother Farbe in Lösung gegangene Farbstoff ausgesalzen. Er bildet nach dem Trocknen ein rothes Pulver mit Metallglanz und färbt Baumwolle direct roth.

Beispiel V.

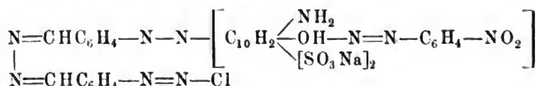
Die in Beispiel II. erwähnte Bildung von Zwischenkörpern aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. der betreffenden Verbindungen lässt sich vortheilhaft zur Darstellung gemischter Tetrazofarbstoffe verwerthen. Zu diesem Zwecke wird z. B. die durch Diazotiren von 12 Thln. p-Amidobenzaldehyd und nachherige Vereinigung mit 6,5 Thln. Diamidsulfat erhaltene Tetrazolösung zu einer Natriumacetat enthaltenden Lösung von 12,5 Thln. Naphthionat hinzugefügt. Der Zwischenkörper bildet sich fast augenblicklich. Durch weitere Kuppelung desselben mit 13 Thln. α-Naphtolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung erhält man einen direct ziehenden violettrothen Farbstoff.

Beispiel VI.

Als Componenten können auch Monoazofarbstoffe verwendet werden, welche noch die Fähigkeit besitzen, mit einer zweiten Diazogruppe in Verbindung zu treten.

Als hierzu besonders geeignet haben sich die durch saure Combination von 1 Mol. Diazobenzol, p-Nitrodiazobenzol u. s. w. mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäuren entstehenden Monoazofarbstoffe erwiesen. Man verfährt bei der Darstellung solcher Verbindungen unter theilweiser Mitbenutzung des durch Patent Nr. 65651 geschützten Verfahrens in folgender Weise:

25 Thle. z. B. des Azofarbstoffes aus p-Nitrodiazobenzol und Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$ (1 Mol.) werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Natriumacetat bei niedriger Temperatur mit der mehrfach erwähnten Tetrazolösung (aus 12 Thln. p-Amidobenzaldehyd) vermischt. Die Bildung des Zwischenkörpers



erfolgt fast augenblicklich. Es scheidet sich in Form von dunkelblauen Flocken ab. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist keine Tetrazoverbindung mehr nachweisbar.

Man macht nun mit Soda alkalisch und setzt rasch die Lösung von 7 kg Salicylsäure zu. Nach 12stündigem Stehen ist die Vereinigung vollendet. Man erwärmt auf ca. 80°, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein kupferglänzendes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe löst und ungebeizte Baumwolle blaugrün färbt.

Die in vorstehendem Beispiel in zweiter Linie zur Kuppelung verwendete Salicylsäure kann durch die entsprechende Menge irgend eines anderen Azocomponenten ersetzt werden, wodurch die Darstellung einer grossen Zahl neuer Polyazofarbstoffe ermöglicht wird.

So färbt z. B. die Verbindung mit 1 Mol.:

Phenol	grün
Resorcin	schwärzlich grün
m-Amidophenol	grünschwarz
m-Toluylendiamin	grau
Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) .	blaugrün.

Ferner kann im vorstehend geschilderten Verfahren der p-Diazobenzaldehyd auch durch den homologen Diazotoluylaldehyd, sowie durch die p-Diazobenzaldehydsulfosäure ersetzt werden.

Beispiel VII.

Eine Lösung von 222 Thln. amidobenzaldehydsulfosaurem Natron (1 Mol.) wird auf die übliche Weise in die Diazoverbindung übergeführt und bei 0° mit einer Lösung von 65 Thln. Diamidsulfat ($^1/_2$ Mol.) in den Tetrazokörper umgewandelt. Nach einigen Minuten

giesst man die Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 180 Thln. β-Naphtylaminchlorhydrat und stumpft die überschüssige Salzsäure durch vorsichtigen Zusatz einer Natriumacetatlösung ab.

Nach 12stündigem Stehen wird mit Soda schwach alkalisch gemacht, aufgekocht, filtrirt und ausgesalzen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bläulich roth.

Verwendet man statt 180 Thle. β-Naphtylaminchlorhydrat 180 Thle. α-Naphtylaminchlorhydrat, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle ohne Beize violett anfärbt.

Nimmt man statt obiger Componenten 270 Thle. Bismarckbraun, so resultirt ein direct färbender brauner Farbstoff.

Die Vereinigung mit 122 Thln. m-Toluylendiamin liefert einen Farbstoff, der rothbraun färbt.

Selbstverständlich kann man statt von der p-Amidobenzaldehydsulfosäure auch von ihren Homologen, wie der Amidotoluylaldehydsulfosäure des Patentes Nr. 87255, ausgehen.

Beispiel VIII.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lassen sich eine Anzahl der substantiven Farbstoffe der vorliegenden Patentschrift auch in der Weise gewinnen, dass 2 Mol. der p-Diazobenzaldehyde mit einem Gemisch von 1 Mol. eines Diamidsalzes mit 2 Mol. solcher Azocomponenten in Wechselwirkung gebracht werden, welche befähigt sind, sich mit den Diazoaldehyden in schwach saurer Lösung zu kuppeln.

Diese Methode erweist sich daher als anwendbar zur Herstellung der Farbstoffderivate der aromatischen Amine, Amidosulfosäuren und Amidooxysulfosäuren.

Zur Herstellung eines rothen Farbstoffes aus β-Naphtylaminsulfosäure, welcher sich mit dem nach Beispiel IV. gewonnenen identisch erweist, kann man beispielsweise wie folgt verfahren:

27 Thle. $\beta_1\beta_4$-naphtylaminsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst, hierauf giebt man eine wässerige Auflösung von 6,5 Thln. Diamidsulfat und 10 Thln. Natriumacetat hinzu und kühlt das Ganze mit Eis. Beim Eintragen einer aus 12 Thln. p-Amidobenzaldehyd gewonnenen Diazolösung scheidet sich alsbald der entstandene Farbstoff als schwarzvioletter Niederschlag aus.

Nach 12stündigem Stehen wird aufgewärmt, mit Sodalösung neutralisirt und der mit rother Farbe sich lösende Disazofarbstoff ausgesalzen.

Er färbt Baumwolle ohne Beize roth.

Die nach diesen Beispielen dargestellten Farbstoffe sind in der nachstehenden Uebersicht aufgeführt.

Nr.	Baumwollfarbstoff aus 2 Mol. p-Diazobenzaldehyd und Gemisch von:	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Löslichkeit in Wasser	Farbe der wässerigen Lösung	Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle
1.	2 Mol. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, 1 Mol. Diamid in essigsaurer Lösung	grün metallglänzend	ziemlich leicht	roth	roth
	Baumwollfarbstoff aus 2 Mol. p-Diazobenzaldehyd, 1 Mol. Diamid und:				
2.	2 Mol. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	grün metallglänzend	ziemlich leicht	roth	roth
3.	1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	grün metallglänzend	leicht	violettroth	roth
4.	2 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	grün metallglänzend	ziemlich leicht	violett	rothviolett
5.	2 Mol. ε-Naphtoldisulfosäure ($\alpha_1\beta_2\alpha_4$)	grün metallglänzend	leicht	violett	rothviolett
6.	2 Mol. α-Naphtoldisulfosäure S ($\alpha_1\alpha_2\alpha_4$)	grün metallglänzend	leicht	violett	rothviolett
7.	2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure ($\beta_1\alpha_4\beta_3$) (sauer gekuppelt)	bräunlich metallglänzend	leicht	violett	rothviolett
8.	2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure ($\beta_1\alpha_4\beta_4$) (sodaalkalisch gekuppelt)	bräunlich metallglänzend	leicht	blauviolett	bräunlich violett
9.	2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1\alpha_4\beta_3\beta_4$) (sodaalkalisch gekuppelt)	bräunlich metallglänzend	leicht	blauviolett	blauviolett
10.	2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1\alpha_3\beta_2\beta_4$) (sodaalkalisch gekuppelt)	bräunlich metallglänzend	leicht	blauviolett	blauviolett
11.	2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_4\alpha_2$) (sodaalkalisch gekuppelt)	gelb metallglänzend	ziemlich leicht	indigoblau	indigoblau
12.	2 Mol. des Azofarbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$) und 1 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure (Clève)	schwarz bronzirend	leicht	braunviolett	violettschwarz
13.	2 Mol. des Azofarbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$), 1 Mol. β-Naphtol	messingglänzend	leicht	rothviolett	violett

Nr.	Baumwollfarbstoff aus 2 Mol. p-Diazobenzaldehyd und Gemisch von:	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Löslichkeit in Wasser	Farbe der wässerigen Lösung	Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle
14.	1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_2 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. Naphtolsulfosäure ($\alpha_1 \alpha_2$)	schwarz bronzeglänzend	leicht	violett	indigoblau
15.	2 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_2 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. Phenol	schwarz bronzeglänzend	leicht	schwärzlich violett	schwarzviolett
16.	1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$)	schwarz bronzeglänzend	leicht	blauviolett	blau
17.	2 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$)	schwarz bronzeglänzend	leicht	blau	blau
18.	2 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. Diazobenzol	kupferglänzend	leicht	blauviolett	blauschwarz
19.	2 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol	gelblich bronzirend	leicht	blau	grünlich blau
20.	1 Mol. Phenol, 1 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol	schwarz, schwach bronzirend	ziemlich leicht	grün	grün
21.	1 Mol. m-Amidophenol, 1 Mol. des Azofarbstoffes aus: 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol	schwarz bronzeglänzend	ziemlich leicht	schwarz	grünlich schwarz

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von substantiven Dis- und Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man:

a) die durch Vereinigung von 2 Mol. p-Diazobenzaldehyd oder einer p-Diazobenzaldehydsulfosäure in saurer Lösung mit 1 Mol. Diamid erhaltenen Tetrazoverbindungen vereinigt mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen aromatischer Amine, Phenole, Amidophenole, sowie deren Sulfosäuren, Carbonsäuren, Sulfocarbonsäuren und combinationsfähigen primären Azofarbstoffen;

b) 2 Mol. der p-Diazoaldehyde mit 2 Mol. der unter a) genannten Azofarbstoffcomponenten bei Gegenwart von 1 Mol. Diamid in schwach saurer Lösung in Reaction bringt.

Nr. 91855. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-(1.8-)Oxynaphtylaminmonosulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 24. Juli 1891.

Durch Vereinigung von 1 Mol. derjenigen $\alpha_1\alpha_4$-(1.8-) Oxynaphtylaminmonosulfosäure, welche durch Verschmelzen der im Patent Nr. 40571 beschriebenen Naphtylamindisulfosäure mit Aetzalkalien entsteht, mit 2 Mol. der Diazoverbindungen gewisser primärer aromatischen Amidoverbindungen werden neue schwarze Disazofarbstoffe erhalten, welche den in den Patentschriften Nr. 71199 und Nr. 81241 beschriebenen Farbstoffen isomer und gleichfalls durch grosses Färbevermögen ausgezeichnet sind, dagegen eine etwas röthere Nuance zeigen als die genannten Producte. Je nachdem man die Säure mit 2 Mol. derselben oder verschiedenartiger Diazoverbindungen combinirt, entstehen einfache oder gemischte Disazofarbstoffe. Als besonders werthvoll haben sich die Combinationen der $\alpha_1\alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure mit 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, p-Anisidin, p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure, Amidoindazol und α-Naphtylamin, sowie die Combinationen der aus 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. der erwähnten Diazoverbindungen oder der Diazosulfanilsäure erhaltenen Monoazofarbstoffe mit einem weiteren Molecül einer anderen der genannten Diazoverbindungen erwiesen.

Ob man die Combinationen — sowohl die erst- wie die zweitmalige — in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung vornimmt, ist für das Endresultat im Wesentlichen gleichgültig, da die schwarzen Disazofarbstoffe in allen Fällen entstehen. Nur empfiehlt es sich, falls es sich um die Darstellung der gemischten Disazofarbstoffe in ganz einheitlicher Form handelt, die erstmalige Einwirkung der Diazoverbindung derart zu leiten bezw. zu mässigen, dass nicht schon hierbei — zufolge der abnormen Reactionsfähigkeit der verwendeten Amidonaphtolsulfosäure — theilweise Disazofarbstoff mit entsteht. Dieser Zweck wird

erreicht, wenn die Einwirkung des ersten Molecüls Diazoverbindung bei Abwesenheit eines grösseren Alkaliüberschusses oder bei Gegenwart einer genügenden Säuremenge erfolgt. (Die charakteristische Eigenschaft der Disazofarbstoffe der $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminsulfosäure, mit rein blauer Farbe in schwach ätzalkalischem Wasser sich zu lösen, erleichtert bei Zuhülfenahme der Papierprobe die Prüfung auf ein etwaiges vorzeitiges Auftreten desselben, wie andererseits auf die Reinheit der Farbstoffe in ausserordentlicher Weise.)

Zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure wird die nach Angabe des Patentes Nr. 40571 aus Naphtylaminsulfosäure S erhaltene Naphtylamindisulfosäure mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an Aetzalkali unter Zusatz einer kleinen Menge Wasser bei 200 bis 230° C. eine Stunde bezw. so lange verschmolzen, bis eine Probe, im Ueberschuss verdünnter Salzsäure gelöst, eine Zunahme an Oxynaphtylaminmonosulfosäure nicht mehr erkennen lässt.

Nachdem dieser Punkt erreicht ist, wird die erkaltete Schmelze mit etwa 3 proc. Salzsäure übersättigt, zur Vertreibung der schwefligen Säure aufgekocht und die resultirende Lösung heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten die neue $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure in Form von hellgrauen Nadeln. Man filtrirt, presst und trocknet.

Die neue Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. Die wässerigen Lösungen der leicht löslichen Alkalisalze zeigen grüne Fluorescenz.

Beispiele:

Beispiel I.

Disazofarbstoff aus 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure.

15 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure werden unter Zusatz von 46 kg calcinirter Soda in 400 Liter heissem Wasser gelöst; nach dem Abkühlen giebt man 400 kg Eis hinzu und lässt in die eiskalt gehaltene Lösung eine Lösung von p-Diazotoluolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt worden ist aus 13,4 kg p-Toluidin, 50 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 200 Liter Wasser, 300 kg Eis und 8,6 kg Natriumnitrit.

Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird bei 0° C. 24 Stunden lang gerührt. Hierauf kocht man auf und filtrirt den in salzhaltigem Wasser schwer löslichen Farbstoff von der roth gefärbten Mutterlauge ab, presst den Rückstand und trocknet ihn.

Beispiel II.

Disazofarbstoff aus 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure.

15 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure werden unter Zusatz von 29,5 kg krystallisirtem Natriumacetat in 450 Liter heissem Wasser

gelöst; hierauf kühlt man unter Rühren ab und giebt 450 kg Eis hinzu. In diese essigsaure Flüssigkeit lässt man die aus 12,2 kg sulfanilsaurem Natron, 30 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend) und 4,3 kg Natriumnitrit unter Zusatz der nöthigen Menge Wasser und Eis in bekannter Weise dargestellte Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure einlaufen. Nach 12 stündigem Rühren ist die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet. Zu der rothen Lösung giebt man nach Zusatz von 65 kg calcinirter Soda eine aus 6,7 kg p-Toluidin, 25 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 100 Liter Wasser, 150 kg Eis und 4,3 kg Natriumnitrit bereitete Lösung von p-Diazotoluolchlorid.

Es entsteht eine violette Lösung, welche man nach 12 stündigem Rühren mit Salzsäure ansäuert und auf 80° C. erwärmt, worauf man den Disazofarbstoff mit Kochsalz ausfällt. Man filtrirt die rothgefärbte Mutterlauge ab, presst den Rückstand und trocknet.

Die Einwirkung des Diazo-p-toluols kann hierbei statt in alkalischer auch in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung vor sich gehen.

Beispiel III.

Disazofarbstoff aus 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminsulfosäure.

15 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminsulfosäure und 11,3 kg calcinirte Soda werden in 450 Liter Wasser gelöst und mit 450 kg Eis versetzt.

Unter lebhaftem Umrühren lässt man eine aus 12,2 kg wasserfreiem, sulfanilsaurem Natron, 4,3 kg Natriumnitrit und 19 kg Salzsäure (30 Proc.) erhaltene Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure schnell einlaufen.

Nachdem die Bildung des Monoazofarbstoffes vollendet ist, setzt man 4,5 kg calcinirte Soda in 50 Liter Wasser gelöst hinzu, lässt in die Lösung des Monoazofarbstoffes eine in bekannter Weise aus 8,9 kg α-Naphtylamin, 25,0 kg Salzsäure (30 Proc.), 4,3 kg Natriumnitrit, 400 kg Wasser und Eis erhaltene Lösung von α-Diazonaphtalinchlorid einlaufen und rührt, bis die Diazoverbindung verschwunden ist.

Man erwärmt auf ca. 80° C., fällt den Disazofarbstoff durch Kochsalz und trennt ihn von der roth gefärbten Mutterlauge durch Filtration.

Die Einwirkung des Diazonaphtalins kann hierbei anstatt in alkalischer auch in neutraler oder essigsaurer Lösung vor sich gehen.

In letzterem Falle fügt man zu der Lösung des Monoazofarbstoffes die zur Neutralisation der Soda nöthige Menge Essigsäure und 20 kg krystallisirtes Natriumacetat und verfährt im Uebrigen wie angegeben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzer einfacher und gemischter primärer Disazofarbstoffe aus der durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 40571 mit Alkalien entstehenden $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$-

Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure), darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure

a) mit 2 Mol. der Diazoverbindung von Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin, p-Anisidin, p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure ($C_6H_3 : COOH : OH : NH_2 = 1:2:5$), Amidoindazol oder α-Naphtylamin vereinigt, oder

b) zunächst mit 1 Mol. der oben genannten Diazoverbindungen oder der Diazosulfanilsäure zu einem Monoazofarbstoff vereinigt und diesen alsdann durch Einwirkung eines zweiten Moleküls einer anderen der oben genannten Diazoverbindungen oder Diazosulfanilsäure in einen Disazofarbstoff überführt.

Nr. 91894. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 89285 vom 11. Mai 1894.

Vom 2. März 1895.

In weiterer Verfolgung des in der Patentschrift Nr. 89285 gekennzeichneten Verfahrens wurde gefunden, dass die nachstehend angeführten Combinationen Farbstoffe von derselben Bedeutung sind, wie diejenigen des Hauptpatentes.

Die Darstellungsweise der neuen Farbstoffe, welche vorwiegend graue bis schwarze Nuancen liefern, ist derjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes Nr. 89285 gleich.

Umstehend ist in einer Tabelle die Charakteristik der beanspruchten Farbstoffe angegeben.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des durch Patentanspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 89285 geschützten Verfahrens folgende nach diesem dargestellte Combinationen:

Benzidin + { Chromotropsäure + Anilin (diaz.)
Resorcin,

" + { Chromotropsäure + p-Nitranilin (diaz.)
Resorcin,

" + { Chromotropsäure + Sulfanilsäure (diaz.)
Resorcin,

" + { Chromotropsäure + α-Naphtylamin (diaz.)
Resorcin,

" + { Chromotropsäure + Naphthionsäure (diaz.)
Resorcin,

" + { Chromotropsäure + Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.)
Resorcin,

" + { Chromotropsäure + Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.)
Resorcin-Anilin,

		Aussehen des festen Farbstoffs	Farbe der wässerigen Lösung	Nach Zusatz von Ammoniak	Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	Nach dem Verdünnen mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure, Anilin (diaz.), Resorcin	Grauschwarzes Pulver	Grauviolett	Braunviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Röthlichgrau
Benzidin +	Chromotropsäure, p-Nitranilin (diaz.), Resorcin	Grauschwarzes Pulver	Grauviolett	Braunviolett	Stumpfes Röthlichblau	Grauvioletter Niederschlag	Grünlichgrau
Benzidin +	Chromotropsäure, Sulfanilsäure (diaz.), Resorcin	Grauschwarzes Pulver	Bläulichgrau	Bräunlichroth	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Grau
Benzidin +	Chromotropsäure, α-Naphtylamin (diaz.), Resorcin	Grauschwarzes Pulver	Röthlichgrau	Röthlichbraun	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Grau
Benzidin +	Chromotropsäure, Naphthionsäure (diaz.), Resorcin	Grauschwarzes Pulver	Grauviolett	Braunviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Grau
Benzidin +	Chromotropsäure, Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.), Resorcin	Grauschwarzes Pulver	Rothviolett	Rothviolett	Blau	Violetter Niederschlag	Braunviolett
Benzidin +	Chromotropsäure, Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.), Resorcin + Anilin	Graues Pulver	Violett	Bräunlichviolett	Graublau	Grauvioletter Niederschlag	Schwarzblau
Tolidin +	Chromotropsäure, Anilin (diaz.), Resorcin	Dunkelgraues Pulver	Stumpfes Blauviolett	Grauviolett	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Bläulichgrauschwarz
Tolidin +	Chromotropsäure, p-Nitranilin (diaz.), Resorcin	Dunkelgraues Pulver	Stumpfes Roth	Stumpfes Roth	Röthlichblau	Röthlicher Niederschlag	Grauschwarz
Tolidin +	Chromotropsäure, Sulfanilsäure (diaz.), Resorcin	Dunkelgraues Pulver	Grauviolett	Bräunlichroth	Röthlichblau	Grauvioletter Niederschlag	Grauschwarz
Tolidin +	Chromotropsäure, α-Naphtylamin (diaz.), Resorcin	Dunkelgraues Pulver	Violett	Bräunlichroth	Blau	Grauvioletter Niederschlag	Röthlichgrauschwarz
Tolidin +	Chromotropsäure, Naphthionsäure (diaz.), Resorcin	Dunkelgraues Pulver	Röthlichgrau	Grauviolett	Röthlichblau	Grauvioletter Niederschlag	Grauschwarz
Tolidin +	Chromotropsäure, Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.), Resorcin	Dunkelgraues Pulver	Blauviolett	Violett	Blau	Violetter Niederschlag	Schwarzviolett

Tolidin + { Chromotropsäure + Anilin (diaz.)
Resorcin,

„ + { Chromotropsäure + p-Nitranilin (diaz.)
Resorcin,

„ + { Chromotropsäure + Sulfanilsäure (diaz.)
Resorcin,

„ + { Chromotropsäure + α-Naphtylamin (diaz.)
Resorcin,

„ + { Chromotropsäure + Naphthionsäure (diaz.)
Resorcin,

„ + { Chromotropsäure + Amidonaphtolsulfosäure G (diaz.)
Resorcin.

Nr. 92011. Cl. 12. Verfahren zur Trennung der Dehydrothio-p-toluidin- von der Primulinsulfosäure.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 11. August 1896.

Bei den verschiedenen bekannt gewordenen Methoden zur Ueberführung des p-Toluidin in seine geschwefelten Condensationsproducte durch Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur entsteht nie ein einheitliches Reactionsproduct; das Product enthält vielmehr zum mindesten zwei verschiedene Körper: Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase. Die weiteren bisherigen Erfindungen auf diesem Gebiete, das durch Patent Nr. 35790 und Arthur Green erschlossen wurde, hatte nun entweder den Zweck:

a) Verfahren zu finden, vermittelst welcher man möglichst einfache Reactionsproducte erhält;
b) einfache Trennungsmethoden für die bei der Schmelze sich bildenden wechselnden Mengen von Basen, auszuarbeiten.

Als Typus für a) mögen die Verfahren der D. R.-P. Nr. 53938 und 50525 gelten. Nach ersterem erhält man in der Hauptsache Dehydrothio-p-toluidin, nach dem zweiten Primulinbase.

Als Typus für b) sind vorzusehen, in erster Linie das D. R.-P. Nr. 47102 und die Vorschläge zur Trennung der beiden Condensationsproducte, die auf dem verschiedenen Grade der basischen Eigenschaften dieser Körper beruhen. (D. R.-P. Nr. 52509, engl. Patent Nr. 6319 vom Jahre 1888.)

Der Erfindungsgedanke vorliegenden Patentes verfolgt nun ganz andere Zwecke.

In der Technik werden nicht die Basen des geschwefelten p-Toluidins, sondern meist nur die Sulfosäuren derselben verwendet. Es lag daher die Frage vor, ob sich nicht ein Verfahren zur Trennung der Sulfosäuren finden liesse. Wir haben nun ein solches in der verschiedenen Löslichkeit der Ammoniumsalze der Sulfosäure des Dehydrothio-p-toluidins und der Primulinbase gefunden.

Der technische Fortschritt des vorliegenden Verfahrens gegenüber den bisher üblichen liegt klar auf der Hand. Während bisher die durch Sprit, oder Auskochen mit Säuren und Wiederausfällen = getrennten Basen, gesondert sulfirt werden mussten, wird nach vorliegender Arbeit besser die Schmelze direct sulfurirt und die freie Sulfosäure in Wasser unter Zusatz von Ammoniak heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt fast quantitativ das Ammoniumsalz der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure aus, während das des Primulins in Lösung bleibt und ausgesalzen werden muss.

Wir erläutern unser Verfahren in folgenden Beispielen:

1. 100 kg p-Toluidin werden mit 40 kg Schwefel bei 185 bis 200° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung verschmolzen. Von der erkalteten und zerkleinerten Schmelze werden dann je 100 kg in 250 kg Monohydrat bei 80 bis 90° eingetragen und nach erfolgter Lösung und Abkühlen mit 150 kg rauchender Schwefelsäure von 50 Proc. SO_3 versetzt. Man erwärmt alsdann so lange auf etwa 50°, bis eine mit Wasser verdünnte Probe sich auf Zusatz von Ammoniak klar auflöst. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so wird das Sulfurirungsgemisch in Wasser gegossen und das abgeschiedene Sulfosäuregemisch filtrirt und ausgewaschen. Das Gemisch wird alsdann in 1000 Liter Wasser unter Zusatz von Ammoniak heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt nun das dehydrothio-p-toluidinsulfosaure Ammonium aus, während das Primulin aus dem Filtrat durch Zusatz von Chlornatrium abgeschieden werden kann.

2. 100 kg p-Toluidin werden gemäss dem durch das Patent Nr. 50525 geschützten Verfahren mit 65 kg Schwefel bei etwa 210 bis 240° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung verschmolzen. Von der erkalteten und zerkleinerten Schmelze werden nur je 100 kg in 250 kg Monohydrat bei 180 bis 190° eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 210 kg rauchender Schwefelsäure von 50 Proc. SO_3 bei etwa 20 bis 30° versetzt. Die Sulfurirung wird wie bei 1. zu Ende geführt und weiter verarbeitet.

Patentanspruch: Die Trennung der beim Verschmelzen des p-Toluidins mit Schwefel entstehenden Basen, des Dehydrothio-p-toluidins und der Primulinbasen, in Form ihrer beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei mässiger Temperatur entstehenden Sulfosäuren durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze derselben in Wasser.

Nr. 92015. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 30. Juni 1895.

Der durch Combination von Diazosafranin mit β-Naphtol in alkalischer Lösung erhaltene und schon früher bekannte Farbstoff wird

nach Patent Nr. 61692 durch Behandlung mit Salzsäure in ein wasserlösliches salzsaures Salz übergeführt.

Bisher unbekannt war es jedoch, dass die Diazosafraninlösung auch bei Gegenwart von freier Salzsäure sich mit β-Naphtol combinirt. Die Kuppelung vollzieht sich in glatter Weise und führt direct zu einem auch in getrocknetem Zustande leicht löslichen Producte.

Wenn auch schon in der Patentschrift Nr. 3224 erwähnt ist, dass sich β-Naphtol mit Diazoverbindungen in Gegenwart von organischer Säure, wie Essigsäure, kuppelt, so ist dort doch auch ausdrücklich erwähnt, dass freie Mineralsäuren die Farbstoffbildung verhindern. Allgemein wurde bisher angenommen, dass β-Naphtol bei Gegenwart freier Mineralsäuren mit Diazokörpern sich nicht kuppeln lasse. Es war daher nicht vorauszusehen, dass sich Diazosafranin mit β-Naphtol bei Gegenwart freier Salzsäure glatt vereinigen lässt.

Beispiel: 5 Thle. Tolusafranin werden in ca. 700 Thln. Wasser gelöst, mit 21,7 Thln. verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,035 versetzt und mit 1 Thl. Nitrit diazotirt.

Andererseits werden 2 Thle. β-Naphtol in 7,5 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. 1,083 und 150 Thln. Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren allmälig in die Diazolösung einfliessen lassen. Man lässt darauf noch ca. zwei Stunden umrühren und erwärmt nach ca. 12stündigem Stehen die Flüssigkeit, filtrirt, wobei nur wenig Rückstand bleibt, und fällt die blauviolette Farbstofflösung mit Salz aus. Der getrocknete Farbstoff ist in heissem Wasser gut löslich und färbt gebeizte Baumwolle in blauen Tönen an.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Azofarbstoffen aus Safraninen, darin bestehend, dass deren Diazoverbindungen mit β-Naphtol bei Gegenwart von freier Salzsäure combinirt werden.
2. Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung der Diazoverbindungen von Phenosafranin, Safranin aus Toluylendiamin, Anilin und o-Toluidin oder Dimethylphenosafranin.

Nr. 92169. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Salzen der Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe mit Naphtoltrisulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 21. April 1895.

Es ist vielfach versucht worden, gewisse Diazo- und Tetrazoverbindungen, vor allem die Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe, welche in der Färberei und Druckerei zur Erzeugung von Azofarb-

stoffen auf der Faser Verwendung finden, in fester und beständiger Form aus ihren wässerigen Lösungen auszuscheiden und so in den Verkehr zu bringen. Nachdem Königs aus Diazobenzolchlorid und benzolsulfinsaurem Natron das benzolsulfinsaure Diazobenzol, welches sich aus der Lösung ausscheidet, erhalten hatte, wurden analoge Verbindungen aus den Tetrazoderivaten der Diphenylreihe mit Naphtalinsulfosäuren, p-Nitrotoluolsulfosäure und anderen Salzen von Sulfosäuren oder Carbonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Versuche, Sulfosäuren von Naphtolen zu verwenden, sind bislang nicht unternommen worden und liessen von vornherein kaum ein brauchbares Resultat erwarten, da bekanntlich die Tetrazoverbindungen mit Naphtolsulfosäure nicht allein in alkalischer Lösung (vergl. Patent Nr. 22038 und Ber. 27, 1209), sondern auch in saurer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure oder analogen Salzen unter Bildung von Azofarbstoffen zu reagiren vermögen. Selbst in schwach mineralsaurer Lösung lässt sich manches Oxyderivat mit Diazoverbindungen zu normalen Azokörpern combiniren.

Es hat sich indessen gezeigt, dass bestimmte Naphtolsulfosäuren und zwar die Trisulfosäure des β-Naphtols in Form ihrer Salze mit den mineralsauren Tetrazosalzen der Diphenylreihe in mineralsaurer oder neutraler Lösung keine Azofarbstoffe, sondern schwer lösliche β-naphtoltrisulfosaure Tetrazodiphenylderivate liefert, welche sich trotz der vielen Sulfogruppen aus den wässerigen Lösungen leicht in Form von krystallinischen, orangegefärbten Niederschlägen ausscheiden. Sie lösen sich in reinem Wasser leicht wieder auf und zwar mit gelber oder oranger bis brauner Farbe.

In ihnen ist die Reactionsfähigkeit der Tetrazoverbindungen noch ungeschwächt erhalten. Giesst man zur wässerigen Lösung des β-naphtoltrisulfosauren Salzes einer Tetrazoverbindung wässerige Sodalösung, so bleibt die Lösung zunächst fast unverändert. Bald aber tritt Zerlegung des Salzes und Rothfärbung ein, indem sich die Tetrazoverbindung mit der von der zuvor abgetrennten β-Naphtoltrisulfosäure zum Zwischenproduct combinirt. Nach und nach wird die Lösung blauer und es findet Abscheidung des wahren Disazofarbstoffes statt, der sich leicht in Wasser mit blaurother bis violetter Farbe löst. Fügt man dagegen zur Zersetzung der Salze der β-Naphtoltrisulfosäure mit den Tetrazoverbindungen eine alkalische Lösung von β-Naphtol, so erfolgt sofort die Bildung des unlöslichen Diazokörpers aus der Tetrazoverbindung und β-Naphtol, während die β-Naphtoltrisulfosäure sich an der Combination nicht betheiligt, sondern als Natronsalz in die Lösung geht, der es eine intensiv grüne Fluorescenz ertheilt. In derselben Weise findet auch bei der Anwendung der β-naphtoltrisulfosauren Tetrazodiphenylsalze zu Zwecken der Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser immer nur eine Vereinigung mit β-Naphtol bezw. den anderen benutzten Componenten statt, oder die zur Ausscheidung der

Tetrazoverbindungen verwendete und bei der Darstellung des Azokörpers auf der Faser wieder frei werdende β-Naphtoltrisulfosäure an der Bildung des Azofarbstoffes selbst mit Theil nimmt.

Aus diesen Eigenschaften der Salze der Tetrazoverbindungen mit β-Naphtoltrisulfosäure folgt unzweifelhaft, dass hier in der That derartige Salze und nicht Oxyazokörper vorliegen, wie sie in der Patentschrift Nr. 22038 und Ber. **27**, 1209 beschrieben, bezw. erwähnt worden sind.

Beispiel: Eine (zweckmässig in möglichst concentrirter Lösung hergestellte) Lösung von Tetrazodianisolchlorid, deren Menge 7 kg Natriumnitrit entspricht, wird mit einer Lösung von 45 kg β_1-naphtol-$\beta_2\,\beta_3\,\beta_4$-trisulfosaurem Natrium und event. noch Kochsalz versetzt. Es scheidet sich das β-naphtoltrisulfosaure Natrium Doppelsalz des Tetrazodianisols aus, das abfiltrirt und abgepresst wird.

Das Resultat bleibt dasselbe, wenn an Stelle der im Beispiel genannten β-Naphtoltrisulfosäure die gleiche Menge derjenigen Isomeren genommen wird, die beim Verschmelzen von Naphtalintetrasulfosäure (aus Naphtalin-$\beta_1\,\beta_3$-disulfosäure durch Sulfuriren) mit Alkalien neben einer isomeren α-Naphtoltrisulfosäure gewonnen werden kann. Da die letztere mit den Tetrazoverbindungen leicht lösliche Salze bildet, so ist ein vorheriges Abtrennen derselben von der β-Säure nicht nothwendig. Die Trennung erfolgt bei der Darstellung der Salze mittelst der Tetrazoderivate. Da die Trennung dieser beiden in der Alkalischmelze neben einander mit entstehenden Isomeren, der α- und β-Naphtoltrisulfosäure, durch Umkrystallisiren ihrer Salze nur unvollständig und mit grossen Verlusten möglich ist, so ist in ihren verschiedenen Verhalten zu Tetrazoverbindungen gleichzeitig eine neue Methode zu ihrer Trennung gegeben.

An Stelle des Tetrazodianisolchlorids können andere Tetrazosalze der Diphenylreihe, wie die aus Benzidin, Tolidin, Nitrobenzidin, Nitrotolidin u. s. w. dargestellte Tetrazoverbindungen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwer löslichen Salzen der Tetrazodiphenylreihe, darin bestehend, dass man die Lösungen der mineralsauren Salze von Tetrazodiphenyl bei Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Mineralsäuren mit β-naphtoltrisulfosauren Salzen versetzt.

Nr. 92237. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzolen.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann im Els.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 81039 vom 8. März 1894.

Vom 11. December 1894.

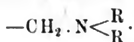
In der Patentschrift Nr. 81039 sind beständige Tetrazosalze der Naphtalinsulfosäuren beschrieben, welche sich durch Umsetzung der

Tetrazochloride des Benzols und seiner Homologen mit naphtalinsulfosaurem Natron erhalten lässt. Werden aber diazotirte Monamine (z. B. Anilin, p-Toluidin) in dieser Weise behandelt, so findet eine Einwirkung nicht statt, eben so wenig wie W. Königs (Ber. **10**, 1532) bei der Anwendung von benzolsulfosaurem Natrium eine solche beobachtet hat. Vermischt man z. B. eine äusserst concentrirte Lösung von Diazobenzol- oder -toluol naphtalinsulfosaurem Natron, so erhält man allerdings auf Zusatz von Kochsalz weisse Niederschläge, welche zwar unmittelbar nach dem Filtriren starke Diazoreactionen zeigen. Dieselbe verschwindet indess nach dem Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung, sie könnte demnach bloss von mechanisch anhaftender Diazosalzlösung herrühren. Der auf diese Weise gewaschene Rückstand ist reine Naphtalinsulfosäure, während sich in dem Filtrat das unveränderte Diazobenzol bezw. Diazotoluol in quantitativer Ausbeute befindet. Enthält hingegen das diazotirte Monamin eine Nitrogruppe, so findet Einwirkung statt. So z. B. entsteht durch Umsetzung von salzsaurem Diazo-p-nitrobenzol mit α-naphtalinsulfosaurem Natrium das äusserst beständige α-naphtalinsulfosaure Diazonitrobenzol. Die Beständigkeit desselben ist eine derartige, dass man es aus Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol bei einer Temperatur von ca. 50° umkrystallisiren kann. Die durch Krystallisation aus Wasser erhaltenen gelben Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 130 bis 131°. Dieselbe Beständigkeit zeigen die entsprechenden Salze der isomeren Nitrodiazobenzole, so z. B. krystallisirt das α-naphtalinsulfosaure m-Nitrodiazobenzol in orange gefärbten Krystallen, welche sich bei 140 bis 141° zersetzen.

Beispiel: 138 kg p-Nitranilin werden nach bekannter Weise in möglichst concentrirter Lösung diazotirt. Hierauf giebt man eine concentrirte Lösung von 250 kg naphtalin-α-sulfosaurem Natrium hinzu. Die sofort ausfallenden gelben Krystalle werden abfiltrirt.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung von naphtalinsulfosauren Diazosalzen der Nitraniline gemäss dem durch das Patent Nr. 81039 geschützten Verfahren unter Verwendung von Diazonitrobenzol an Stelle von Tetrazodiphenyl und seinen Homologen.

Nr. 92309. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Phenolen mit der im Kern sitzenden Gruppe



$$-CH_2 . N<^R_R .$$

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 7. Juni 1895.

In der Patentschrift Nr. 89979 ist gezeigt, dass Phenole, Naphtole etc. mit Formaldehyd und Dimethylamin bezw. homologen oder analogen Basen in der Weise reagiren, dass 1 Mol. Wasser austritt und an Stelle des Hydroxylwasserstoffatoms die Gruppe $-CH_2-N<^R_R$ tritt.

Bei Anwendung von Phenolen z. B. vollzieht sich die Reaction nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.OH + CH_2O + NH(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}N(CH_3)_2$$

unter Bildung des Dimethylamidomethylphenoläthers.

Beim weiteren Verfolg dieser Reaction wurde nun gefunden, dass bei gewissen Phenolen der Reactionsverlauf in einem von obiger Gleichung abweichenden Sinne verläuft, indem die Gruppe $-CH_2-N<^{R}_{R}$ nicht den Wasserstoff des Phenolhydroxyls, sondern ein Kernwasserstoffatom ersetzt; die Reaction verläuft alsdann im Sinne folgender Gleichung:

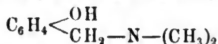
$$C_6H_5.OH + CH_2O + NH(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_4<^{OH}_{CH_2-N(CH_3)_2}.$$

Zu den Phenolen, die in dieser Weise reagiren, gehören in erster Linie Phenol, die Acetamidophenole und o-Oxychinolin.

Während nun diese Reaction bei den Acetamidophenolen und dem Oxychinolin lediglich der letzten Gleichung entsprechend verläuft, entsteht beim Phenol zugleich auch der in der Patentschrift Nr. 89979 besprochene Dimethylexoamidomethylphenoläther, der vom Oxydimethylbenzylamin leicht zu trennen ist; während nämlich die in der genannten Patentschrift beschriebenen Dialkylamidomethylphenoläther keinen sauren Charakter mehr besitzen und daher in Alkalien unlöslich sind, sind die neuen Körper sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich und können daher durch letztere Lösungsmittel leicht isolirt werden.

Beispiele:

I. Darstellung von Oxydimethylbenzylamin

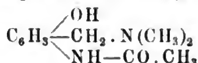


$$C_6H_4<^{OH}_{CH_2-N-(CH_3)_2}$$

9,4 kg Phenol werden in der 10fachen Menge Sprit gelöst und mit 8 kg 40 proc. Formaldehydlösung und 9 kg einer 50 proc. Dimethylaminlösung versetzt.

Die Lösung wird vier bis sechs Stunden unter Rückfluss gekocht, der Sprit abdestillirt, das restirende Oel mit starker Natronlauge durchgerührt, die nur das Oxydimethylbenzylamin aufnimmt. Aus der Lauge wird diese Base durch Neutralisation mit Säuren abgeschieden. Das Oxydimethylbenzylamin stellt ein farbloses, in Säuren und Alkalien leicht lösliches Oel dar, das gegen 200° unter theilweiser Zersetzung destillirt.

II. Darstellung von p-Acetamidooxydimethylbenzylamin

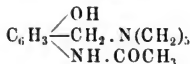


$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_2.N(CH_3)_2\\NH-CO.CH_3\end{cases}$$

15 kg Acetamidophenol werden in der 10fachen Menge Sprit gelöst und nach dem Versetzen mit 8 kg Formaldehyd (40 proc.) und

9 kg Dimethylaminlösung (50 proc.) ca. fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt das p-Acetamidooxydimethylbenzylamin, das nach dem Umkrystallisiren aus Sprit bei 110° schmilzt.

III. Darstellung von p-Acetamidooxypentamethylenbenzylamin



15 kg p-Acetamidophenol werden in der 10 fachen Menge Sprit gelöst und mit 8 kg Formaldehyd (40 proc.) und 85 kg Piperidin versetzt; die Lösung wird nach ca. sechsstündigem Kochen unter Rückfluss durch Destillation vom Sprit befreit, wobei das p-Acetamidooxypentamethylenbenzylamin als krystallisirte Masse zurückbleibt. Es krystallisirt aus Sprit in Prismen vom Schmelzp. 159°.

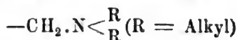
Ersetzt man in obigem Beispiele das p-Acetamidophenol durch o-Acetamidophenol, so erhält man das entsprechende o-Acetamidooxypentamethylenbenzylamin vom Schmelzp. 82°.

IV. Darstellung von Pentamethylenamidomethylenoxychinolin.

14,4 kg o-Oxychinolin werden in der 10 fachen Menge Alkohol gelöst, mit 8 kg Formaldehyd (40 proc.) und 85 kg Piperidin versetzt und ca. sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Der nach dem Abdestilliren des Sprit bleibende Rückstand wird aus Ligroin krystallisirt; der so erhaltene Körper schmilzt bei 117°.

Die eben besprochenen Substanzen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen, sowie für medicinische Zwecke Verwendung finden. Die aus dem p-Acetamidophenol erhaltenen Basen z. B. zeigen neben den antifebrilen Functionen des p-Amidophenols noch die eines Harnsäure lösenden Mittels.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aromatischen Phenolen mit der im Kern sitzenden Gruppe,



darin bestehend, dass man Phenole, p- und o-Acetamidophenol und o-Oxychinolin bei Gegenwart von secundären Aminen der Fettreihe mit Formaldehyd behandelt, und dass man nun neben den im Kern substituirten auch noch die im Patente Nr. 89979 geschützte Verbindung nebst beiden Gruppen von Verbindungen von einander trennt, z. B. durch Behandeln des Reactionsproductes mit Alkalien.

Nr. 92311. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 87484 vom 9. November 1894.

Vom 16. Mai 1896.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. des Zwischenproductes aus Mono-o-nitrotetrazodiphenyl und Salicylsäure auf die stark alkalische wässerige Lösung von 1 Mol. Resorcin, entsteht ein Disazofarbstoff, der in Folge seiner Schwerlöslichkeit für die Färberei ungeeignet ist. Wird derselbe nach dem Verfahren des Patentes Nr. 87484 mit sulfurirenden Mitteln behandelt, so bildet sich leicht eine Sulfosäure, deren Natronsalz als brauner Wollfarbstoff grossen Werth besitzt.

Beispiel: 10 kg des Farbstoffes, den man durch Combination von 2 Mol. des Zwischenproductes aus Mono-o-nitrotetrazodiphenyl und Salicylsäure mit 1 Mol. Resorcin (in stark alkalischer Lösung) erhält, werden in 120 kg rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. SO_3 eingetragen. Nachdem alles gelöst ist, wird so lange auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine mit Eiswasser abgeschiedene Probe der Sulfosäure in Natriumacetat klar löslich ist. Man giesst hierauf in Eiswasser, filtrirt und führt die Farbstoffsäure in das Natriumsalz über.

Der neue Farbstoff färbt gebeizte oder ungebeizte Wolle in saurem Bade braun. Die Färbungen sind sehr gut wasch- und lichtecht.

Wird an Stelle des Salicylsäurefarbstoffes ein solcher mit einer anderen Oxycarbonsäure, z. B. Kresotinsäure, verwendet, so erhält man ein Product, das sich etwas langsamer sulfuriren, im übrigen aber ganz analoge Eigenschaften besitzt.

Die Farbstoffe stellen dunkelbraune, bronzeglänzende Pulver vor; der Salicylsäurefarbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother, jener mit der Kresotinsäure mit kirschrother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht in beiden Fällen ein braungelber Niederschlag.

Patentanspruch: Der Ersatz der in dem Verfahren des Patentes Nr. 87484 genannten und sulfurirten Farbstoffe durch Producte, welche man erhält durch Combination von 2 Mol. des Zwischenproductes aus Mono-o-nitrotetrazodiphenyl und Salicylsäure oder Kresotinsäure mit 1 Mol. Resorcin.

Nr. 92361. Cl. 8. Verfahren zur Darstellung alkali-, walk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 7. Juli 1896.

In den D. R.-P. Nr. 56838, 67240 und 87003 werden Verfahren beschrieben, durch nachträgliches Oxydiren von aufgefärbten Monoazo-

farbstoffen auf der Wollfaser echte dunkle Farben zu erzeugen. Nach dem erst genannten Patente Nr. 66838 und einem Zusatzpatente Nr. 67240 werden Azofarbstoffe verwendet, welche als zweite Componente α-Naphtolsulfosäure enthalten und dunkelviolette bis blaue Oxydationsfarben liefern, während nach dem Verfahren des Patentes Nr. 87003 α-Naphtolazofarbstoffe der Oxydation unterworfen werden und braune Farben auf der Wollfaser entstehen.

Wir haben nun gefunden, dass man zu sehr werthvollen dunkelbraunen bis schwarzbraunen Oxydationsfarben gelangt, wenn man die Wollfaser im warmen Bade mit solchen Monoazofarbstoffen anfärbt, welche durch die Kuppelung diazotirter 1-8-Amidonaphtolsulfosäure mit α-Naphtylamin entsteht, und die so angefärbte Faser dann in demselben oder einem zweiten Bade mit Chromsäure, Chromaten oder Bichromaten bei Kochhitze nachbehandelt. Die so erzielten Farbtöne unterscheiden sich von den durch den obigen Patenten Nr. 66838 und 67240 erhaltenen Farbtönen einerseits durch die dunkelbraune Nuance, andererseits durch die unverhältnissmässig grössere Walk- und Wasserechtheit. Gegenüber den nach Patent Nr. 87003 hergestellten Farben bedeutet unser neues Verfahren gleichfalls einen wichtigen Fortschritt, da die nach demselben erzeugten dunkelbraunen Farbtöne nicht nur weit farbkräftiger, sondern auch wesentlich walk- und wasserechter sind, indem sie mit hellen Nebenfarben gar nicht anfärben. Die Verwendung der Monoazofarbstoffe und diazotirten 1-8-Amidonaphtolsulfosäure und α-Naphtylamin an Stelle der in obigen Patenten Nr. 66838 67240 und 87003 verwendeten Azofarbstoffe ist demnach mit einem bedeutenden technischen Fortschritt verknüpft, da durch die hohe Walkechtheit, die industrielle Verwerthung dieser hervorragend echten Oxydationsfarben auch in der Herstellung von Buxkins und melirten Walkwaaren ermöglicht wird.

Beispiel.

Dunkelbraun auf 50 kg Kammgarn.

Das Färbebad wird mit der etwa 50fachen Menge Wasser, 2 kg Schwefelsäure, 10 kg Glaubersalz mit 1,3 kg des Azofarbstoffes, welcher durch Einwirkung von diazotirter 1-8-Amidonaphtol-4-sulfosäure auf α-Naphtylamin entsteht, bestellt; mit dem vorher gereinigten Garne wird bei etwa 40° eingegangen, unter gutem Hantiren das Bad zum Kochen gebracht und eine Stunde lang gekocht. Dann wird das Garn aufgeschleisst, 1,5 kg Kaliumbichromat zugesetzt, wieder eingegangen und durch weiteres ein- bis eineinhalbstündiges Kochen die Farbe entwickelt. Man erzielt so ein Tiefdunkelbraun von sehr guter Lichtechtheit, welches sich auch bei stark alkalischer Walke in der Nuance nicht ändert und auf mitverarbeitetes Weiss nicht ausblutet.

Aehnliche Nuancen von gleichen Echtheitseigenschaften erzielt man, wenn man in obigem Beispiel den α-Naphtylaminfarbstoff der

1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure durch die α-Naphtylaminazofarbstoffe anderer 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren, wie 1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure und 1-8-Amidonaphtol-3-sulfosäure ersetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung alkali-, walk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser, dadurch gekennzeichnet, dass die einfachen Azofarbstoffe, welche bei der Combination von α-Naphtylamin mit diazotirter 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, im sauren Bade auf Wolle und bezw. lose, in Gespinnsten und Geweben aufgefärbt und dann auf der Faser in demselben oder im zweiten Bade mit Chromsäure, Chromaten oder Bichromaten behandelt werden.

Nr. 92469. Cl. 22. Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 65262 vom 15. September 1891.

Vom 14. Januar 1894.

Im Hauptpatente Nr. 65262 und dessen Zusatz Nr. 69155 ist gezeigt, dass die einfachen und gemischten Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen mit den Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren, sowie der α-Amido-β-naphtoläther-β- bezw. -δ-monosulfosäure die Fähigkeit besitzen, sich abermals diazotiren und mit Farbstoffcomponenten zu sogenannten Polyazofarbstoffen vereinigen zu lassen.

Die so entstehenden Farbkörper, welche sich durch die Intensität ihrer Nuance, sowie durch ihre Waschechtheit auszeichnen, lassen sich selbstverständlich ebensowohl in Substanz, wie auf der Faser darstellen; in einzelnen Fällen, zumal wenn der entstehende Farbstoff nicht genügend löslich ist, erscheint es jedoch vortheilhafter, den letzteren Weg einzuschlagen.

Es wurde nun neuerdings beobachtet, dass sich in dem Verfahren der genannten Patente als endständige Componente mit besonderem Vortheil auch zwei vom β-Amido-α_3-naphtol sich ableitende Amidonaphtolsulfosäuren verwenden lassen, die zur Zeit der Einreichung der oben genannten Patente noch nicht bekannt waren, nämlich die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure (vergl. engl. Patent Nr. 2614/1893) und die β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure (im Patente Nr. 80878).

Die mit Hülfe dieser Componenten nach dem Verfahren des Hauptpatentes darstellbaren Polyazofarbstoffe besitzen ebenfalls die hervorragende Eigenschaft der im Hauptpatente und im ersten Zusatz beschriebenen Producte und übertreffen die letzteren theilweise noch an Echtheit und Schönheit der Nuance.

Auch hier kann das Weiterdiazotiren und Kuppeln sowohl in Substanz wie auf der Faser vorgenommen werden.

Beispiel für die Darstellung der Polyazofarbstoffe in Substanz.

Beispiel I.

Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 2 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure und 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure.

18,4 kg Benzidin werden, wie üblich, diazotirt, zu einer Auflösung von 49 kg Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure (Cleve's β-Säure) zugegeben und das Ganze dann mit essigsaurer Natronlösung versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Man erwärmt hierauf auf 80°, macht alkalisch, salzt aus und filtrirt. Man schlemmt nun wieder mit Wasser an, fügt 13,8 kg Nitrit und die nöthige Menge Salzsäure zu und filtrirt nach 12stündigem Stehen die gebildete Diazoverbindung ab. Man schlemmt diese wieder mit Wasser an und giebt sie zu einer mit Soda oder Pottasche alkalisch gemachten Lösung von 63,8 kg β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure. Man lässt abermals 12 Stunden stehen und erwärmt dann auf 90°. Der so erhaltene Farbstoff wird in bekannter Weise durch Filtriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in sehr intensiv violettschwarzen Tönen an, welche widerstandsfähig gegen Alkalien, Säuren und Licht sind.

Beispiel für die Darstellung der Farbstoffe auf der Faser.

Beispiel II.

Weiterdiazotirung und Kuppelung des Farbstoffes aus 1 Mol. Tolidin, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-sulfosäure mit 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure auf der Faser.

21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise diazotirt; die erhaltene Lösung von Tetrazoditolyl wird sodann in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure einfliessen gelassen. Wenn nach einigen Stunden die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, fügt man eine eiskalte sodaalkalische Lösung von 26,7 kg α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-sulfosäure hinzu. Nach 12stündigem Stehen ist der gemischte Disazofarbstoff fertig gebildet, den man in bekannter Weise isolirt. Mit dem so gewonnenen Farbstoffe färbt man die Baumwolle im alkalischen Bade, wäscht und geht dann mit der Waare in eine gut gekühlte, mit Salzsäure im Ueberschuss versetzte Lösung von 7,8 kg Nitrit ein. Wenn die Diazotirung beendet ist, wäscht man abermals aus und passirt sodann durch eine mit Soda versetzte Lösung von 23,9 kg β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure. Nach kurzer Zeit ist die Kuppelung beendet und die Baumwolle in olivenfarbenen äusserst echten Tönen angefärbt. Es wurde ferner gefunden, dass man an Stelle der einfachen und gemischten Disazofarbstoffe auch die Zwischenproducte aus der Cleve'schen α-Naphtylamin-β- bezw. -δ-monosulfosäure verwenden kann, zu welchen man gelangt durch

Combination von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der genannten Säure.

Auch diese Combination lässt sich in Substanz weiter diazotiren und mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-mono- bezw. -$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure zu Trisazofarbstoffen vereinigen, welche im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften besitzen, wie die oben beschriebenen Polyazofarbstoffe. Für die Darstellung dieser Farbstoffe dient folgendes Beispiel.

Beispiel III.

Farbstoff aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure und 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure.

Eine 24,4 kg Dianisidin entsprechende Lösung von Tetrazodiphenoläther lässt man in eine gut gekühlte, mit überschüssigem essigsaurem Natrium versetzte Lösung von 24,5 kg des Natriumsalzes der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure (Cleve's β-Säure) einfliessen. Nach einiger Zeit, wenn die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, setzt man 27 kg Nitrit und die nöthige Menge Salzsäure hinzu und rührt anhaltend gut um. Man lässt nun 12 Stunden in Eiskälte stehen und giebt die entstandene Disazoverbindung sodann zu einer sodaalkalischen Lösung von 63,8 kg β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure. Man lässt nun wieder 12 Stunden stehen und erwärmt dann wieder auf 90°. Der entstandene Trisazofarbstoff wird durch Filtriren, Pressen und Trocknen isolirt. Er erzeugt im alkalischen Bade auf Baumwolle sehr echte und klare violette Nuancen. In gleicher Weise erhält man auch die übrigen Farbstoffe bezw. die entsprechenden Färbungen, wenn man die in dem obigen Beispiele verwendeten Combinationen durch andere einfache oder gemischte Disazofarbstoffe der Cleve'schen α-Naphtylamin-β-sulfosäure und der α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β- oder -δ-monosulfosäure bezw. durch andere Zwischenproducte aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer der genannten Säuren ersetzt und dieselbe entweder direct oder nach dem auf Baumwolle erfolgten Ausfärben weiter diazotirt und mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bezw. -$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure combinirt.

In der folgenden Tabelle finden sich die Nuancen für einige nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe zusammengestellt.

Farbstoffe aus	Nuance
Benzidin + 2 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_4-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	grün
Benzidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 1 Mol. β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure	graubraun
Benzidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure + 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	rothviolettbraun

Farbstoffe aus	Nuance
Tolidin + 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	violett
Tolidin + 2 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	grünlichgraublau
Tolidin + 1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	grauviolett
Aethoxybenzidin + 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	violett
Dianisidin + 2 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure	grünlichgrau
Benzidin + 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	rothviolett
Benzidin + 2 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	violett
Benzidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	grün
Tolidin + 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	rothviolett
Tolidin + 2 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	violett
Tolidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	olivgrün
Tolidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	oliv
Dianisidin + 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	violettblau
Dianisidin + 2 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	violettblau
Dianisidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure	grau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 65262 und von dessen Zusatz Nr. 69155, darin bestehend, dass man die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der Paradiamine und den Clève'schen α-Naphtylamin-β-sulfosäuren oder α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β- und -δ-sulfosäuren bezw. die Zwischenproducte aus 1 Mol. anderer Tetrazoverbindungen und 1 Mol. einer dieser Säuren in Substanz bezw. auf der Faser muss mit den bisher üblichen Farbstoffcomponenten hier mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bezw. mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure combiniren.

Nr. 92654. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen mit $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in Mittelstellung.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 10. October 1895.

Die aus den Tetrazoverbindungen der p-Diamine und der m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure dargestellten einfachen und gemischten Disazofarbstoffe lassen sich durch Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung

diazotiren. Durch Einwirkung der so erhaltenen Tetrazo- bezw. Diazoverbindungen auf Amine, Phenole bezw. deren Sulfo- und Carbonsäuren erhält man neue, sehr werthvolle Farbstoffe.

Farbstoffe, die den Rest eines diazotirten meta-Naphtylendiamins in Mittelstellung enthalten, sind bisher nicht bekannt geworden. Bei der Diazotirung des in dem Patente Nr. 65834 beschriebenen Farbstoffes auf der Faser wird, eine normale Diazotirung vorausgesetzt, die im nicht substituirten Benzolring des Naphtalins befindliche Amidogruppe diazotirt. Die vorliegenden Farbstoffe hingegen enthalten eine meta-Diazogruppe in einer ortho-Amidoazoverbindung.

Beispiel: 31,3 kg des gemischten Farbstoffes aus Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure werden in etwa 600 Liter Eiswasser fein vertheilt, mit 15 kg Salzsäure versetzt und durch langsames Zufügen einer Lösung von 3,5 kg Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung ist schwer löslich. Giesst man dieselbe in eine Lösung von 5,5 kg m-Phenylendiamin, so erhält man einen braunen Farbstoff. Zur Beschleunigung der Combination wird mit essigsaurem Natrium versetzt, nach einiger Zeit angewärmt und der Farbstoff, der zum grössten Theil abgeschieden ist, filtrirt.

Er färbt Baumwolle im alkalischen Salzbade tiefbraun. Wird in diesem Beispiele an Stelle des Benzidinfarbstoffes der entsprechende Tolidinfarbstoff verwendet, so erhält man ein Product von mehr gelbbraunem Farbton. Die Verwendung von Toluylendiamin an Stelle von Phenylendiamin ändert die Nuance nur unwesentlich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen, die eine m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den üblichen Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure oder nur 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. eines anderen Componenten in saurer Lösung diazotirt und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt werden.
2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure einerseits, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin andererseits.

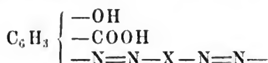
Nr. 92655. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von braunen Beizenfarbstofen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 24. Januar 1896.

Azofarbstoffe, welche eine Hydroxyl- und Carboxylgruppe in Orthostellung enthalten, wie die Derivate der Salicylsäure, zeigen bekanntlich

die Eigenschaft, mit Chromverbindungen schwer lösliche Lacke zu bilden. Jedoch ist diese Eigenschaft nicht so ausgeprägt wie bei den Alizarinfarbstoffen, und ein brauner Azofarbstoff z. B., welcher dem mit Chrom fixirten Anthragallol (Anthracenbraun) in Nuance oder Waschechtheit gleich käme, ist bisher nicht erhalten worden. Es ist nun gelungen, durch Einführung von zwei Salicylsäuregruppen in das Molecül von Azofarbstoffen ihre beizenfärbende Eigenschaft derart zu erhöhen, dass die Waschechtheit der mit Chrom fixirten Färbungen nicht hinter derjenigen der Alizarinfarbstoffe zurücksteht. Die neuen Farbstoffe leiten sich von Metadiaminen ab und entstehen aus diesen durch Vereinigung mit Diazokörpern der Formel:



$$C_6H_3 \begin{cases} -OH \\ -COOH \\ -N{=}N-X-N{=}N- \end{cases}$$

(wobei X den Rest von α-Naphtylamin oder dessen -β_3- und -β_4-Sulfosäure bedeutet) in der Weise, dass die Metadiamine entweder direct mit 2 Mol. dieser Diazoazokörper oder gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 75293 zuerst mit Diazosalicylsäure und dann mit 1 Mol. des Diazoazokörpers verbunden werden. Die Nuancen der directen wie der chromirten Färbungen sind durchweg dunkelbraun; dabei bewirkt die Chromlackbildung, wie bei allen Derivaten der Salicylsäure, eine gewisse Nuancenverschiebung. Verwendet man Nitroamidosalicylsäure, so ist ein Farbenumschlag nicht wahrzunehmen. Da nun die Einführung der Nitrogruppe ausserdem sowohl die Lichtechtheit erhöht, als auch den Farbstoffen den meist sehr erwünschten Gelbstich verleiht, so sind die Derivate der Nitroamidosalicylsäure die technisch werthvollsten der Gruppe. Sehr dunkle Braun werden erhalten, wenn α-Naphtylamin als mittlere Componente verwendet wird; besonders leicht lösliche Producte gleicher Nuance entstehen, wenn man statt dessen gemäss Patent Nr. 73901 und 83572 α_1-Naphtylamin-β_3- oder -β_4-sulfosäure benutzt.

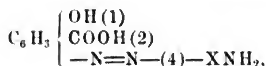
Beispiel: 39,6 kg Nitroamidosalicylsäure (1.3.4.5) werden mit 14 kg Nitrit diazotirt und die Diazoverbindung mit 28,6 kg α-Naphtylamin in schwach salzsaurer Lösung zusammengebracht. Nach vollendeter Combination wird abfiltrirt, der Farbstoff in Aetznatronlauge gelöst, 14 kg Nitrit zur Lösung hinzugegeben und bei ca. 0° C. angesäuert. Hierbei entsteht ein brauner, schwer löslicher Diazoazokörper, der abfiltrirt und in die mit Soda versetzte Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin eingetragen wird. Der Farbstoff fällt nach kurzer Zeit als dunkelbrauner Niederschlag aus.

Oder: 15,3 kg Amidosalicylsäure werden mit 7 kg Nitrit diazotirt und die Diazoverbindung mit 11 kg m-Phenylendiamin in schwach alkalischer Lösung zusammengebracht. Aus der entstehenden orangegelben Lösung wird der sehr leicht lösliche Farbstoff mit Essigsäure

gefällt. Sodann wird er unter Zusatz von Soda wieder aufgelöst und zur Lösung die wie im Beispiel 1. dargestellte Diazoverbindung aus 19,8 kg Nitroamidosalicylsäure und 14,3 kg α-Naphtylamin hinzugegeben. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als dunkelbrauner Niederschlag ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von braunfärbenden Beizenfarbstoffen, welche den Rest der Salicylsäure bezw. Nitrosalicylsäure zweimal enthalten, darin bestehend, dass entweder

a) 2 Mol. der Diazoazoverbindungen, die durch Diazotiren der Körper



$$C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ COOH(2) \\ -N{=}N-(4)-XNH_2, \end{cases}$$

wobei X den Rest von α-Naphtylamin, α-Naphtylamin-β_3- oder -β_4-sulfosäure bedeutet, oder der entsprechenden Azoderivate der Nitroamidosalicylsäure entstehen, auf 1 Mol. m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin zur Einwirkung gelangen, oder dass

b) gemäss Patent Nr. 75293 1 Mol. dieser Diazoazokörper mit 1 Mol. der Producte aus Diazosalicylsäure oder Diazonitrosalicylsäure und m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin combinirt wird.

Nr. 92708. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Baumwolle direct färbender secundärer Disazofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 69265 vom 20. December 1891.

Vom 16. März 1894.

In der Patentschrift Nr. 69265, sowie in deren Zusätzen (Patente Nr. 74059, 74060 und 83523) ist ein Verfahren zur Darstellung secundärer, Baumwolle direct färbender Disazofarbstoffe beschrieben, welches darin besteht, dass man die Diazoverbindungen der sogenannten geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins (Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulinbase) oder die Sulfosäuren dieser Thioderivate zunächst mit gewissen, in den einzelnen Patentschriften näher bezeichneten weiter diazotirbaren Amidoverbindungen kuppelt und auf die so entstehenden Amidoazokörper nach dem Diazotiren die folgenden Dioxynaphtalinsulfosäuren einwirken lässt:

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (erhältlich aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien gemäss Patent Nr. 67829),

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure (erhältlich aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (erhältlich aus der im Patent Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gemäss Patent Nr. 67563).

Es hat sich nun gezeigt, dass man die als mittlere Componenten im Hauptpatent und in dessen Zusätzen verwendeten weiter diazotirbaren Amidoderivate mit Vortheil durch die folgenden Amidonaphtolsulfosäuren ersetzen kann:

β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure (erhältlich nach dem Verfahren des englischen Patentes Nr. 2614, 1893 durch Verschmelzen der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure mit Alkalien),

β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure (erhältlich nach Patent Nr. 80878 durch Sulfiren der β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure oder der β-Naphtylaminmonosulfosäure F und Verschmelzen der aus beiden entstehenden β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure mit Alkalien).

Auch die durch Vereinigen dieser Amidonaphtolsulfosäuren mit den Diazoverbindungen der oben genannten Thioproducte entstehenden Amidoazokörper besitzen die Eigenschaft, sich nochmals diazotiren und mit den oben aufgeführten Dioxynaphtalinsulfosäuren kuppeln zu lassen.

Man gelangt so zu secundären Disazofarbstoffen, die gleich denen des Hauptpatentes Baumwolle ohne Beize anfärben und dabei äusserst alkalibeständige und lichtechte Färbungen liefern. Während aber nach dem Hauptpatent und den ersten beiden Zusätzen grüne bezw. braune Producte und nach dem dritten Zusatz, Patent Nr. 83523, violette Farbstoffe erhalten werden, die jedoch entsprechend der Verwendung der Amidonaphtolsulfosäure G und der Amidonaphtoldisulfosäure H noch einen ausgesprochenen Stich ins Graue zeigen, gelangt man mittelst der beiden vom β_1-Amido-α_3-naphtol sich ableitenden Sulfosäuren zu klaren rothvioletten bis blauvioletten und violettblauen Baumwollfarbstoffen, die ausserdem bezüglich Lichtechtheit alle bisher im Handel befindlichen substantiven violetten Farbstoffe bei Weitem übertreffen.

Beispiel.

Farbstoff aus Dehydrothiotoluidin + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Eine 24 kg Dehydrothiotoluidin entsprechende Lösung der Diazoverbindung dieser Base lässt man unter guter Kühlung in eine mit Soda oder essigsaurem Natron im Ueberschuss versetzte Lösung von 32 kg β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure einfliessen. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendigt ist, was nach kurzer Zeit der Fall zu sein pflegt, erwärmt man noch kurze Zeit auf 70 bis 80° C., salzt aus und filtrirt ab. Das isolirte Zwischenproduct schlämmt man sodann wieder mit Wasser an und verwandelt es durch Zufügen von 6,9 kg Nitrit und der entsprechenden Menge Salzsäure in seine Diazoverbindung. Nach ca. 12stündigem Stehen in der Kälte ist diese fertig

gebildet. Man filtrirt sie sodann und giebt sie zu einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron. Man lässt nun abermals 12 Stunden stehen, erwärmt wieder, macht sodaalkalisch und isolirt den gebildeten Disazofarbstoff durch Aussalzen, Filtriren, Pressen und Trocknen. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein gegen die Einflüsse von Licht und Alkalien beständiges Violett.

In gleicher Weise erhält man auch die übrigen Farbstoffe; man braucht nur an Stelle des in obigem Beispiel verwendeten Dehydrothiotoluidins eines seiner oben genannten Analogen oder die Sulfosäure eines dieser Derivate oder ein Gemenge solcher Thioproducte zu benutzen bezw. die β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure durch die entsprechende β_4-Monosulfosäure oder die an letzter Stelle verwendete $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure durch eine andere der oben aufgeführten Dioxynaphtalinsulfosäuren zu ersetzen.

In der folgenden Tabelle finden sich die Nuancen für einen Theil der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe zusammengestellt:

Farbstoff aus:	Nuance
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\beta_4$mono-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	blauviolett
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-mono-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure . . .	violett
Primulin + β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Di-oxynaphtalin-α-sulfosäure	blauviolett
Primulin + β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Di-oxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	violett
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure + β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure . . .	violettblau
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure + β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure .	violettblau
Dehydrothiotoluidinbase + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfo-säure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	violett
Dehydrothiotoluidinbase + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfo-säure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	rothviolett
Dehydrothiotoluidinbase + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfo-säure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	violett
Dehydrothio-m-xylidinbase + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-di-sulfosäure + $\alpha_4\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	violettblau
Dehydrothio-m-xylidinbase + β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-di-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure . . .	violettblau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 69265 und seiner Zusätze (Patente Nr. 74059, 74060 und 83523) zur Darstellung direct färbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in diesen Patenten an zweiter Stelle benutzten weiter diazotirbaren Amidoproducte hier die folgenden Amidonaphtolsulfosäuren verwendet:

β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure,
β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure

und auf die durch Combination dieser Amidonaphtolsulfosäuren mit den Diazoverbindungen der geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins (Dehydrothiotoluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulinbase) bezw. der Sulfosäuren dieser Thioproducte entstehenden Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren 1 Mol. der folgenden Componenten einwirken lässt:

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Nr. 92753. Cl. 8. Verfahren zur Darstellung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

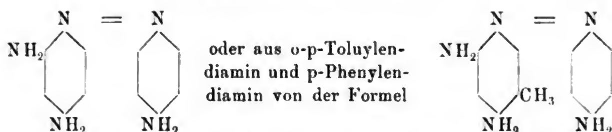
Vom 9. Januar 1896.

Seitdem die Einführung unlöslicher Azofarben auf der mit β-Naphtol imprägnirten Baumwollfaser in der Färberei und Zeugdruckerei eine so grosse Bedeutung gewonnen hat, ist die Frage nach einem schönen und echten Schwarz noch nicht in befriedigender Weise gelöst worden. Wir haben nun gefunden, dass die Diazoverbindungen der Triamidoazobenzole (Amidochrysoidine) unter geeigneten Bedingungen auf mit β-Naphtol grundirter Faser ein schönes und echtes Schwarz liefern, welches die Anforderungen, welche an einen solchen Farbstoff gestellt werden, in vollstem Maasse erfüllt.

Die Diazoverbindungen bilden sich glatt und schnell, sind leicht löslich, genügend beständig und zersetzen sich nicht mit essigsaurem Natron. Das damit erzeugte Azoschwarz zeigt eine erprobte Echtheit, ist schön und voll in der Nuance und kann gemeinschaftlich mit anderen Eisfarben verwendet werden.

Im D. R.-P. Nr. 72395 ist die Diazoverbindung des Triamidoazobenzols in Combination mit Naphtolsulfosäuren zur Darstellung von löslichen Azofarbstoffen, welche Wolle und Baumwolle direct färben, verwendet worden; jedoch haben diese Farbstoffe keinen Vortheil gegenüber den ähnlichen Farbstoffen gleicher Nuance aufweisen können und sind deshalb technisch ohne Bedeutung geblieben. Erst uns war es vorbehalten, die Diazoverbindungen der Triamidoazobenzole durch Combination mit β-Naphtol auf der Faser ihrer richtigen Verwendung zuzuführen und sie für einen wichtigen Theil der Industrie nutzbar zu machen.

Das Verfahren der Erzeugung dieser neuen schwarzen Azofarbstoffe auf der mit β-Naphtol präparirten Baumwollfaser ist principiell das zur Herstellung der Eisfarben gebräuchliche. Als besonders werthvoll heben wir hervor die Amidochrysoidine aus m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin von der Formel



Wir verwenden auf 1 Mol. des Triamidoazobenzols 1 oder 2 Mol. Nitrit.

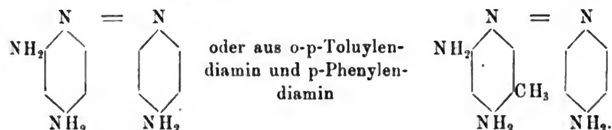
Beispiel I.

22,7 g Triamidoazobenzol (aus m-Phenylendiamin und Acetyl-p-phenylendiamin unter Entacetyliren oder nach einem anderen Verfahren dargestellt) löst man in 150 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure von 33 Proc., fügt dann nochmals 30 ccm Salzsäure hinzu, kühlt mit Eis und diazotirt mit 13,8 g Nitrit. Nach kurzem Stehen wird verdickt, mit 17 g essigsaurem Natron versetzt und gedruckt.

Beispiel II.

22,7 g Triamidoazobenzol werden in 150 ccm Wasser und 25 ccm Salzsäure von 22° B. kalt gelöst; man giebt nun 50 g Eis hinzu und diazotirt unter gutem Umrühren mit einer kalten concentrirten Lösung von 6 g Natriumnitrit. Nach 15 bis 20 Minuten ist der Diazokörper gebildet; derselbe wird nun je nach Bedarf verdickt und unmittelbar vor dem Druck mit einer concentrirten Lösung (1 : 2) von 7,5 g Natriumacetat verrührt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwarzen Azofarbstoffen auf der mit β-Naphtolnatrium imprägnirten Faser vermittelst der Diazoverbindungen der Amidochrysoidine aus m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin



Nr. 92799. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer secundärer Disazofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Siebenter Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

Vom 19. Februar 1892.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 61707 und der verschiedenen Zusatzpatente werden werthvolle secundäre Disazofarbstoffe erhalten, wenn man die durch Kuppeln der Diazoderivate von Amido-

verbindungen mit α-Naphtylamin gebildeten Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit gewissen $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt.

Zu analogen Farbstoffen gelangt man, wenn an Stelle des in den obigen Verfahren benutzten α-Naphtylamins als Mittelcomponenten die α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure oder die α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure verwendet und demgemäss die aus diesen α-Naphtylamin-β-sulfosäuren durch Kuppelung mit diazotirten Amidoverbindungen erhältlichen Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren vereinigt werden.

Von den Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins lassen sich hauptsächlich die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verwenden. Als Amidoverbindungen an erster Stelle werden allgemein Amine, Amidosulfosäuren, Amidophenole, Amidophenoläther, Nitramine und Amidoazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe benutzt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe, welches dem im Hauptpatent Nr. 61707 und in den Zusatzpatenten beschriebenen analog ist, besteht im Allgemeinen darin, dass man die Diazoderivate der genannten Amidoverbindungen mit der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure oder α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure kuppelt, die so gebildeten Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit den genannten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren vereinigt.

Die resultirenden Farbstoffe sind im Allgemeinen den im Patent Nr. 61707 und in den Zusatzpatenten beschriebenen ähnlich, unterscheiden sich zum Theil von diesen aber vortheilhaft durch ihre grössere Löslichkeit und Farbkraft, welche durch die in β-Stellung befindliche Sulfogruppe der als Mittelcomponenten benutzten α-Naphtylamin-β-sulfosäuren verursacht zu sein scheint, indem diese β-Sulfogruppe eine grössere Löslichkeit und damit eine stärkere Affinität der Farbstoffe für die Wollfaser bedingt.

Beispiele:

A. Farbstoffe aus nicht substituirten Aminen.

Beispiel I.

Farbstoff aus Anilin + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin in üblicher Weise bereitete Diazolösung wird in eine mit ca. 48 kg essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 24,5 kg α_1-naphtylamin-β_3-sulfosaurem Natron eingetragen. Nach längerem Stehenlassen wird auf ca. 70° erwärmt, um die Kuppelung zu Ende zu führen. Man macht hierauf alkalisch und filtrirt die Amidoazoverbindung ab. Letztere wird in wenig Wasser suspendirt und nach Zugabe einer Lösung von 7 kg Nitrit durch allmäligen Zusatz von Salzsäure diazotirt. Wenn die Diazotirung beendet ist, wird das

Gemisch in eine wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron und ca. 50 kg Natriumacetat eingetragen. Man erhitzt nach längerem Stehenlassen kurze Zeit bei ca. 60°, macht alkalisch und isolirt den fertigen Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, und Trocknen. Derselbe erzeugt auf gewöhnlicher Wolle schwarzblaue bezw. blauschwarze Nuancen.

In ähnlicher Weise werden die analogen Farbstoffe erhalten, wenn an Stelle des Anilins andere Amine der Benzol- oder Naphtalinreihe, oder wenn statt der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure die isomere α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure verwendet werden, oder wenn man die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$- bezw. -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure zur Anwendung bringt.

Zur Charakteristik der so erhaltenen Farbstoffe dienen die in nachfolgender Tabelle aufgezählten Nuancen:

Farbstoff aus:	Nuance
Anilin + α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	schwarzblau
p-Toluidin + α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	schwarzblau
Xylidin + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grünstichig schwarzblau
Anilin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin α-monosulfosäure	schwarzblau
o-Toluidin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	graustichig schwarzblau
p-Toluidin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	graustichig schwarzblau
Xylidin + α_1-Naphty amin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	indigblau
α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	graugrün
β-Naphtylamin + α_1 Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	dunkelgrün
α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure	violettstichig grau
β-Naphtylamin + α_1 Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$ disulfosäure	violettstichig grau
α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	bräunlich olive.

B. Farbstoffe aus Amidosulfosäuren.

Beispiel II.

Farbstoff aus p-Amidobenzolsulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Die aus 19,5 kg p-amidobenzolsulfosaurem Natron mittelst 7 kg Nitrit in salzsaurer Lösung dargestellte Diazoverbindung wird in eine mit essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 24,5 kg α_1-naphtylamin-β_3-sulfosaurem Natron eingetragen. Man erwärmt nach längerem Stehen auf etwa 60 bis 70°, macht alkalisch und filtrirt die

Amidoazoverbindung ab, welche in Wasser suspendirt und nach Zugabe einer concentrirten Lösung von 7 kg Nitrit mittelst Salzsäure in ihre Diazoverbindung übergeführt wird. Letztere trägt man hierauf in eine mit etwa 72 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 36,4 kg $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosaurem Natron ein und erwärmt das Gemisch nach einiger Zeit auf etwa 60 bis 70⁰. Nach dem Alkalischmachen wird der Farbstoff in üblicher Weise isolirt. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade dunkelblau bezw. blauschwarz.

Zu den analogen Farbstoffen gelangt man, wenn an Stelle der p-Amidobenzolsulfosäure andere Amidosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe als erste Componenten, oder wenn an Stelle der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure die α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure in Mittelstellung verwendet wird bezw. wenn die als Endcomponente benutzte $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure durch die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure bezw. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure ersetzt wird.

Man erhält mittelst dieser Farbstoffe beispielsweise die folgenden Nuancen:

Farbstoff aus:	Nuance
p-Amidobenzolsulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	graublau
α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure . . .	schwarzblau
β_1-Naphtylamin-β_3 sulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure . . .	grünlich grau
p-Amidobenzolsulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure	dunkelblau
α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure . . .	dunkelgrün
α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure . . .	dunkel blaugrün
β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure . . .	bräunlich olive
α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure . . .	graublau.

C. Farbstoff aus Amidophenolen bezw. Amidophenoläthern.

Beispiel III.

Farbstoff aus p-Phenetidin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

17,4 kg salzsaures p-Phenetidin werden unter Zusatz von 15 kg concentrirter Salzsäure in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 35 Liter Wasser unter Kühlung diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine mit essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 24,5 kg α_1-naphtylamin-β_4-sulfosaurem Natron einfliessen und erhitzt nach längerem Stehenlassen kurze Zeit bei ca. 70⁰. Hierauf macht man alkalisch, filtrirt die Amido-

azoverbindung ab und diazotirt letztere in geeigneter Weise mittelst 7 kg Nitrit und Salzsäure. Das Diazoproduct wird in eine wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron und ca. 50 kg essigsaurem Natron eingetragen. Man erhitzt nach längerem Stehen kurze Zeit bei 60 bis 70° und isolirt nach dem Alkalischmachen den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade ein Grünblau bezw. Grünschwarz.

In obigem Beispiel III. lässt sich das p-Phenetidin durch andere Amidophenoläther oder durch Amidophenole der Benzol- und Naphtalinreihe ersetzen. An Stelle der α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure kann die α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure und anstatt der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure können die beiden anderen $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren verwendet werden.

Von diesen Farbstoffen liefern die folgenden die nachstehenden Nuancen:

Farbstoff aus:	Nuance
α_1-Amido-α_3-naphtol + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	violett grau
o-Anisidin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	blau
p-Phenetidin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grünblau.

D. Farbstoff aus Nitroaminen.

Beispiel IV.

Farbstoff aus m-Nitranilin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Die wässerige Lösung der aus 13,8 kg m-Nitranilin mittelst 7 kg Nitrit in bekannter Weise erhaltenen Diazoverbindung lässt man in eine mit ca. 48 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 24,5 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure einfliessen. Die Umsetzung wird nach mehrtägigem Stehenlassen durch schwaches Erwärmen bei 60 bis 70° zu Ende geführt. Man macht hierauf alkalisch und filtrirt die entstandene Amidoazoverbindung ab. Nachdem letztere in wenig Wasser suspendirt worden ist, wird eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit hinzugesetzt und Salzsäure langsam bis zur bleibenden schwach sauren Reaction nachgefügt. Nach beendigter Diazotirung trägt man das erhaltene Gemisch in eine mit etwa 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,3 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron ein. Zur Beschleunigung der Farbstoffbildung wird nach mehrtägigem Stehenlassen auf etwa 60 bis 70° erwärmt; nach dem Alkalischmachen wird der

Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren und Trocknen isolirt. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade graublau bezw. blauschwarz.

In ähnlicher Weise werden die analogen Farbstoffe erhalten, wenn man in vorstehendem Beispiele das m-Nitranilin durch andere Nitramine der Benzol- oder Naphtalinreihe ersetzt, oder wenn an Stelle der α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure die α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure verwendet wird, oder wenn die an letzter Stelle benutzte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure durch die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$- bezw. -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure ersetzt wird.

Auf diese Weise gelangt man zu den folgenden Nuancen:

Farbstoff aus:	Nuance
m-Nitranilin + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	schwarzblau
m-Nitranilin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	graublau
p-Nitranilin + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	rothblau.

E. Farbstoffe aus Amidoazoverbindungen.

Beispiel V.

Farbstoff aus Amidoazobenzol + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

19,7 kg Amidoazobenzol oder die entsprechende Menge seines salzsauren bezw. schwefelsauren Salzes werden mittelst 7 kg Nitrit in schwach saurer Lösung diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung, welche sich durch Aussalzen und Abfiltriren leicht isoliren lässt, trägt man in eine mit etwa 48 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure ein und erhitzt nach mehrtägigem Stehenlassen das Gemisch kurze Zeit bei 60 bis 70°. Sobald die Kuppelung beendigt ist, macht man alkalisch und filtrirt die entstandene Amidoazoverbindung ab. Letztere wird darauf mit wenig Wasser angerührt, und nachdem eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit hinzugesetzt ist, wird Salzsäure langsam bis zur bleibenden sauren Reaction hinzugefügt. Das so entstandene Gemisch wird hierauf in eine mit etwa 72 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,3 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Nach mehreren Tagen wird die Farbstoffbildung durch vorsichtiges Erwärmen bei ca. 60° zu Ende geführt. Man isolirt nach dem Alkalischmachen den Farbstoff in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen. Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade braune Nuancen.

Ersetzt man im letzten Beispiel das Amidoazobenzol durch andere Amidoazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe, oder verwendet

man an Stelle der α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure in Mittelstellung die α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, oder kuppelt man als Endcomponenten anstatt der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$- bezw. -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, so entstehen die analogen Farbstoffe. Als typische Vertreter dieser Gruppe werden angeführt:

Farbstoff aus	Nuance
Amidoazobenzol + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	braun
Amidoazotoluol + α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	bräunlich grau
Amidoazotoluol + α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grünlich grau.

Da die obigen Farbstoffe als Derivate des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins die Hydroxylgruppen in Peristellung enthalten, so können sie auch in gleicher Weise wie die Farbstoffe des Hauptpatentes als Beizenfarbstoffe Verwendung finden. Beispielsweise erhält man beim Färben auf chromirter Wolle Nuancen, welche im Allgemeinen etwas grüner sind als die auf gewöhnlicher Wolle erzeugten Töne.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 61707 und der Zusätze desselben zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle des zur Erzeugung dieser Disazofarbstoffe als Mittelcomponente benutzten α-Naphtylamins hier die α_1-Naphtylamin-$\beta_3$monosulfosäure bezw. α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure verwendet und demgemäss die aus den Diazoderivaten von Aminen, Amidosulfosäuren, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Nitraminen oder Amidoazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe durch Kuppeln mit den genannten α-Naphtylamin-β-sulfosäuren erhältlichen Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combinirt.

Nr. 93109. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung haltbarer Diazoverbindungen für Druckfarben.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

Vom 8. Mai 1896.

Unter den Anforderungen, welche an die zur Herstellung der sogenannten „Eisfarben“ auf der Faser dienenden Diazoverbindungen zu stellen sind, steht die einer genügenden Haltbarkeit obenan. Bekanntlich sind nun im Allgemeinen die Diazoverbindungen in wässeriger Lösung noch weit zersetzlicher als ihre festen Salze; eine Ausnahme machen nur die in den Ber. 28, 682 bis 685 bezeichneten Diazohaloïde.

Es wurde nun gefunden, dass Diazoverbindungen von p-p-Diamidoazobenzol und Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin), sowie deren Homologe durch Umwandlung in die Oxalate eine bedeutende Verbesserung bezüglich ihrer Haltbarkeit in wässeriger Lösung erfahren. Diese Verbesserung wird durch die Oxalsäure herbeigeführt, eine bisher unbekannte Fähigkeit derselben; denn wenn auch aus Ber. 28, 2051 die Beständigkeit von p-Diazoanisoloxalat und p-Diazophenetoloxalat nachgewiesen worden ist, so beweist doch die vergleichende Untersuchung der entsprechenden Acetate, dass letztere bezüglich Beständigkeit keine Verschiedenheit den Oxalaten gegenüber aufweisen, die Haltbarkeit also auch in Anbetracht der im Allgemeinen grösseren Beständigkeit der Salze der p-Diazoanisole und p-Diazophenetole auf das diazotirte Amin und nicht auf die Oxalsäure zurückzuführen ist. Dagegen ist letzteres der Fall bei den Diazoverbindungen von p-p-Diamidoazobenzol und Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin), sowie deren Homologen, indem die entsprechenden Acetate in wässeriger Lösung eine auffällig geringere Haltbarkeit besitzen.

Diese Erfahrung lässt sich zur Vervollkommnung der Fabrikation von Eisfarben (auf der Faser entwickelten Azofarben) aus den Diazoverbindungen von p-p-Diamidoazobenzol, Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin), sowie deren Homologen benutzen, und man erhält dadurch Druckfarben, welche nach 12stündigem Verweilen im Druckraume kaum eine Veränderung aufweisen, während die ohne Oxalsäure hergestellten Farben sich kaum vier Stunden unverändert halten.

Es ist für den Erfolg gleichgültig, in welchem Stadium der Fabrikation der Zusatz der Oxalsäure bewirkt wird.

Beispiel I.

5,3 Gewthle. p-Amidochrysoidin und 5,3 Oxalsäure werden in 50 Wasser und 5,9 Volumthln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 warm gelöst; man lässt auskühlen, giebt 65 Gewthle. Eis hinzu und diazotirt mit 1,61 Nitrit. Man verdickt entsprechend und setzt eine Lösung von 2,4 essigsaurem Natron zu.

Beispiel II.

10,6 p-p-Diamidoazobenzol werden in eine gekühlte Lösung von 20 Oxalsäure in 200 Wasser und 26 Volumthln. Salzsäure eingerührt. Man diazotirt mit 6,9 Nitrit, verdickt entsprechend und neutralisirt mit 22 Acetat.

Patentanspruch: Verfahren, haltbare Diazoverbindungen zum Zweck der Fabrikation von Eisfarben aus p-p-Diamidoazobenzol, Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin) und deren Homologen darzustellen, gekennzeichnet durch Zusatz von Oxalsäure bei der Darstellung der genannten Diazoverbindungen.

Nr. 93276. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 75469 vom 10. Januar 1893.

Vom 7. April 1893.

In der Patentschrift Nr. 75469 ist ein Verfahren zur Darstellung von werthvollen Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure beschrieben worden, welches darin besteht, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bezw. 1 Mol. der Diazoverbindung eines Paraphenylendiamin-azo-farbstoffs von der Formel $NH_2 - C_6H_4 - N = N - X$ auf 1 Mol. der genannten β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

Die in letztgenannter Weise entstehenden Farbstoffe können als gemischte p-Phenylendiaminfarbstoffe bezeichnet werden, welche die genannte β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure als den einen und ein Amin oder Phenol als den anderen Componenten enthalten. Von den Farbstoffen dieses Typus werden im Nachfolgenden einige weitere beschrieben.

Es hat sich nun gezeigt, dass analoge gemischte, 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure enthaltende Disazofarbstoffe aus den im Hauptpatent genannten Paradiaminen der Diphenylreihe auch in der Art erhalten werden können, dass man die Tetrazoverbindungen derselben zunächst mit 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung vereinigt und die so entstehenden Zwischenkörper der weiteren Combination mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren unterzieht. Auf diese Weise gelangt man zu in ihrer Nuance vom Roth bis Grünblau variirenden Farbstoffen, die sich durch vortreffliche Affinität zur Pflanzenfaser, grosse Waschechtheit und Beständigkeit gegen Licht und Säuren auszeichnen und wie diejenigen des Hauptpatentes einer weiteren Diazotirung und Combination auf der Faser mit Aminen, Phenolen etc. fähig sind.

Beispiel I.

Farbstoff aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und 1 Mol. eines anderen Componenten.

Ersetzt man in dem Beispiel II. des Hauptpatentes den dort verwendeten durch Verseifung der Combination aus Acet-p-phenylendiamin und α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure dargestellten Farbstoff durch die äquivalente Menge des analogen mittelst α-Naphtylamin dargestellten Farbstoffes und lässt die Diazoverbindung desselben gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 72394 auf β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in

alkalischer Lösung nach Beispiel II. des Hauptpatentes einwirken, so erhält man einen Farbstoff von folgenden Eigenschaften:

Farbstoff aus p-Phenylendiamin, 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und	Farbe der verdünnten wässerigen Lösung	Farbe derselben nach Zusatz von Salzsäure	Färbung mit concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf ungebeizter Baumwolle
1 Mol. Naphtylamin	schwärzlich violett	schwärzlich violetter Niederschlag	trübes Blau	blauschwarz

Bei analoger Anwendung von Amidobenzolazosalicylsäure entsteht ein bläuliches Roth.

Beispiel II.

Farbstoff aus 1 Mol. eines Paradiamins, 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und 1 Mol. eines anderen Componenten.

21,2 kg Tolidin oder die entsprechende Menge eines der anderen im Hauptpatent genannten Diamine werden in daselbst beschriebener Weise diazotirt, die Reactionslösung mit einer kalten verdünnten Sodalösung alkalisch gemacht und mit einer gleichfalls sodaalkalischen Lösung von 24 kg β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure versetzt. Die Bildung des in Form eines braunschwarzen Niederschlages sich abscheidenden Zwischenkörpers ist binnen Kurzem beendet. Zur so erhaltenen Suspension setzt man nach einigem Stehen eine Lösung von 25 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron und rührt 12 Stunden. Alsdann kocht man auf, salzt aus, presst und trocknet.

Zur Darstellung der entsprechenden Farbstoffe mit anderen Aminen, Phenolen etc. verfährt man in analoger Weise unter Verwendung der 25 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron äquivalenten Mengen dieser Componenten, wobei dieselben oft auch an erster und die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure an zweiter Stelle zur Anwendung gelangen können. Man erhält so mittelst α-Naphtylamin oder m-Toluylendiamin braunviolette bis violette, mit α_1-Naphtol-α_2- oder -α_3-sulfosäure, β-Oxynaphtoësäure Schmelzpunkt 216°, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, Dioxynaphtalinsulfosäure S, α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure oder Amidonaphtolsulfosäure γ violette bis blaue, mit Chrysoïdin stumpfviolette, mit Salicylsäure, α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure oder β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure blaurothe, mit Chrysoidinsulfosäure rothbraune Farbstoffe.

Man kann auch die Vereinigung mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure statt in alkalischer in saurer Lösung vornehmen und erhält dann Nuancen, welche wesentlich gelber bezw. rother sind als die der in alkalischer Lösung dargestellten Farbstoffe.

Einige der wichtigsten dieser Farbstoffe sind in der folgenden Zusammenstellung näher charakterisirt:

Farbstoff aus 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bei alkalischer Combination und		Farbe der verdünnten wässerigen Lösung	Farbe derselben nach Zusatz von Salzsäure	Färbung mit concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf ungebeizter Baumwolle
p-Diamin	zweiter Component				
Tolidin	α-Naphtol-α_2-sulfosäure	roth-violett	rothvioletter Niederschlag	blau	violettblau
Tolidin	m-Toluylendiamin	schmutzig violett	braun-violetter Niederschlag	blau	braunviolett
Benzidin	Chrysoidinsulfosäure	braunroth	brauner Niederschlag	graublau	rothbraun
Benzidin	α-Naphtylamin	braun-violett	violetter Niederschlag	blau	bräunlich violett

Patentansprüche:

1. Diejenige Ausführungsform des im Anspruch 1b des Hauptpatentes Nr. 75469 geschützten Verfahrens, nach welcher man 1 Mol. der Diazoverbindung von Amidobenzol-azo-α-naphtylamin gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 72394 auf 1 Mol. der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.
2. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine statt nach Anspruch 1a des Hauptpatentes Nr. 75469 auf 2 Mol. der genannten Säure hier auf 1 Mol. derselben in alkalischer Lösung und dann auf 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols einwirken lässt.
3. Die besonderen Ausführungsformen des im Anspruch 2. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man mit 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure als ersten Componenten in alkalischer Lösung 1 Mol. Tolidin, und sodann 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure oder m-Toluylendiamin als zweiten Componenten, ferner 1 Mol. Benzidin und sodann 1 Mol. Chrysoidinsulfosäure oder α-Naphtylamin als zweiten Componenten combinirt.

Nr. 93304. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffs auf Baumwolle aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 9. Juni 1896.

Im Patent Nr. 75743, Cl. 22, ist ein Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin beschrieben, welches

darin besteht, dass man 2 Mol. der Diazoverbindung einer primären aromatischen Base oder deren Sulfosäuren oder verschiedener Diazoverbindungen auf dasselbe einwirken lässt. Man erhält so Farbstoffe, welche auf Wolle blaue bis schwarze Töne von hervorragender Walkechtheit geben. Zu diesen Diazoverbindungen gehören auch das Primulin und seine Analogen.

Wir haben nun gefunden, dass, wenn man die Erzeugung des Primulinfarbstoffs auf der Faser ausführt, zufolge der bekannten Affinität der Primulinfarbstoffe zur Baumwolle auf dieser Faser hervorragend echte schwarze Töne erzeugt werden, während die Farbstoffe des Patentes Nr. 75743 speciell für Wolle von Werth sind. Es tritt hierbei der überraschende Fall ein, dass man das Schwarz direct durch Passiren der das Diazoprimulin enthaltenden Waare durch eine Lösung des $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiaminchlorhydrats auf der Faser erzeugen kann, während man zufolge des naturgemässen Ueberschusses an letzterem Salze und der Abwesenheit von Alkali nur die Bildung der Monoazofarbstoffe aus gleichen Molecülen der Componenten hätte erwarten können. Das auf der Faser befindliche Diazoprimulin greift also schneller zum zweiten Mal in den von ihm im ersten Moment gebildeten ungelösten Monoazofarbstoff ein als in ein neues Molecül des in Lösung befindlichen Naphtylendiamins.

Ein auffallender Unterschied zwischen diesem auf der Faser erzeugten Schwarz und dem ausserhalb der Faser hergestellten Farbstoff liegt ferner in der Löslichkeit. Während der auf der Faser erzeugte Farbstoff selbst durch kochende verdünnte Lauge nicht gelöst wird, geht der ausserhalb der Faser dargestellte bereits beim Erhitzen mit verdünnter Sodalösung mit rother Farbe in Lösung.

Als Beispiel für die Erzeugung von Schwarz auf der Faser möge Folgendes dienen:

Eine in bekannter Weise hergestellte, etwa 4 proc. Färbung von Primulin auf Baumwolle wird nach bekannter Methode diazotirt.

10 kg der so präparirten Waare (Trockengewicht) werden hierauf in ein Entwickelungsbad eingeführt, welches hergestellt ist aus 0,2 kg $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiaminchlorhydrat und 150 Liter Wasser.

Man zieht eine halbe Stunde um, spült und trocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffs auf Baumwolle aus $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin, darin bestehend, dass man das mit der Diazoverbindung des Primulins oder seiner Analogen imprägnirte Gewebe mit einer Lösung des $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiaminchlorhydrats behandelt.

Nr. 93305. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Salzen von Diazo- und Tetrazoverbindungen mit β-Naphtolsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 92169 vom 21. April 1895.

Vom 15. Mai 1895.

In der Patentschrift Nr. 92169 ist gezeigt, dass die Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe mit β-naphtoltrisulfosauren Salzen beständige Salze liefern, die sich aus den Lösungen abscheiden, sehr haltbar sind und in denen die Reactionsfähigkeit der Tetrazoverbindung ungeschwächt erhalten geblieben ist.

Es wurde nun gefunden, dass sich an Stelle der β-Naphtoltrisulfosäuren in dem Verfahren des genannten Patentes mit Vortheil die leicht zugängliche β_1-Naphtol-α_1-sulfosäure bezw. deren Salze verwenden lassen. Lässt man nämlich Salze von Tetrazoverbindungen in neutraler oder mineralsaurer Lösung auf die Salze von β_1-Naphtol-α_1-sulfosäure einwirken, so verläuft die Reaction ganz anders als in alkalischer Lösung, es bildet sich nicht, wie für letzteren Fall in der Patentschrift Nr. 74688 angegeben ist, ein Farbstoff, sondern es entsteht ganz glatt ein normales naphtolsulfosaures Salz der Tetrazoverbindung.

Das Verfahren bleibt genau dasjenige des Hauptpatentes; man braucht nur an Stelle der β-naphtoltrisulfosauren Salze eine äquivalente Menge eines Salzes der β_1-Naphtol-α_1-sulfosäure anzuwenden.

Das beste Resultat wurde mit der Tetrazoverbindung des Dianisidins erzielt. Das daraus erhältliche beständige naphtolsulfosaure Tetrazosalz stellt ein braunrothes Pulver dar. Die wässerige Lösung desselben giebt mit einer alkalischen β-Naphtollösung einen blauen Niederschlag, indem sich direct der β-Naphtolazofarbstoff bildet. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe.

Weiter hat sich gezeigt, dass nicht nur die Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe mit den β-naphtoltrisulfosauren bezw. den β_1-naphtol-α_1-sulfosauren Salzen beständige Salze liefern, sondern dass auch andere Diazoverbindungen in diesem Verfahren verwendet werden können, besonders das Nitrodiazobenzolchlorid bezw. andere Salze des Nitrodiazobenzols mit Mineralsäuren.

Beispiel: Zu einer Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid, die beliebige Mengen Salzsäure im Ueberschuss enthalten kann, wird eine Lösung von β_1-naphtol-α_1-sulfosaurem Natrium gesetzt; es entsteht sofort ein orangefarbener Niederschlag des naphtolsulfosauren p-Nitrodiazobenzols. Der Zusatz von β_1-Naphtol-α_1-sulfosäure wird unterbrochen, wenn eine mit Kochsalz versetzte Probe im Filtrat mit einer alkalischen Lösung von Schäffer'schem Salz keine Farbstoffreaction

mehr zeigt. Das naphtolsulfosaure p-Nitrodiazobenzol ist ein orangefarbiges Pulver. Aus seiner wässerigen Lösung fällt auf Zusatz einer alkalischen β-Naphtollösung der entsprechende Azofarbstoff als rother Niederschlag aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit kirschrother Farbe.

Analog bleibt das Verfahren bei Anwendung der in dem Hauptpatent verwendeten β-Naphtoltrisulfosäuren. Die so erhaltenen Körper sind dem mit der Naphtolmonosulfosäure darstellbaren sehr ähnlich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines beständigen Salzes des Tetrazodiphenoläthers in festem Zustande, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der β-naphtoltrisulfosauren Salze hier Salze der β_1-Naphtol-α_1-sulfosäure mit der Tetrazoverbindung des Dianisidins in Reaction bringt.
2. Die Darstellung von beständigen Salzen des p-Nitrodiazobenzols, darin bestehend, dass man im Verfahren des Patentanspruchs des Hauptpatentes und in dem des vorstehenden Anspruchs 1. das salzsaure Tetrazodianisol durch p-Nitrodiazobenzolchlorid oder andere Salze des p-Nitrodiazobenzols mit Säuren ersetzt.

Nr. 93312. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Acidylderivaten des α_1-Amido-α_2-naphtols.

Dr. Otto N. Witt in Berlin.

Vom 12. September 1896.

In der Patentschrift Nr. 90596 sind Acidylderivate des α_1-Amido-α_2-naphtols beschrieben, welche die Acidylgruppe in der Amidogruppe enthalten.

Es hat sich nun herausgestellt, dass diese Körper ausserordentlich werthvolle Componenten bei der Darstellung von Azofarbstoffen sind, da die mit ihnen hergestellten Färbungen sich durch ihre grosse Alkali- und Waschechtheit vor den bekanntlich werthlosen, aus α-Naphtol hergestellten auszeichnen.

Man kann die erwähnten Farbstoffe sowohl auf der Faser wie in Substanz herstellen.

Beide Arten der Verwendung sollen in folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1.

Drucken auf Naphtacetol.

Der zu bedruckende Stoff wird mit einer Lösung von 300 g Naphtacetol, 10 Liter Wasser, 210 g Natronlauge von 40° B. und 750 g Türkischrothöl grundirt.

Die Druckfarbe wird in folgender Weise hergestellt:

138 g p-Nitranilin werden mittelst 400 ccm Salzsäure von 22° B.

und 400 ccm Wasser gelöst. Dazu fügt man 1000 ccm kaltes Wasser und nach erfolgter Abkühlung noch 500 g Eis.

Darauf wird unter Rühren mittelst einer Lösung von 70 g Natriumnitrit in 500 ccm Wasser diazotirt.

Nach 15 Minuten wird filtrirt und in 7500 g einer Verdickung eingerührt, welche aus 5 kg Stärke, 35 Liter Wasser, 7 Liter Essigsäure von 6° B., 30 kg Englisch Gum und 5 kg Natriumacetat besteht.

Der bedruckte Stoff wird gewaschen und geseift. Die erhaltene Färbung ist ein dunkles Blauroth.

Beispiel II.

Ein entsprechendes Verfahren wird bei der Färbung in Stück angewendet.

Der zu färbende Stoff wird in einer Lösung von 201 g Naphtacetol in 10 Liter Wasser und 140 g Natronlauge von 40° B., 500 g Türkischrothöl grundirt.

Nach dem Trocknen wird mittelst eines Bades entwickelt, welches folgendermaassen zusammengesetzt ist:

69 g p-Nitranilin werden mittelst 200 ccm Salzsäure von 22° B. und 200 ccm Wasser gelöst, mittels 1 Liter kalten Wassers und 500 g Eis abgekühlt und darauf unter Rühren mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser diazotirt.

Nach 15 Minuten wird auf 10 Liter verdünnt und unmittelbar vor dem Gebrauch eine Lösung von 300 g Natriumacetat in 1 Liter Wasser zugesetzt.

Der Stoff wird nach der Färbung gewaschen und geseift. Die Nuance entspricht der des Beispiels I.

Wenn man statt des Nitranilins andere Amine anwendet, so erhält man entsprechend andere Nuancen, und zwar:

ψ-Cumidin	kirschroth,
α-Naphtylamin	braun,
β-Naphtylamin	roth,
Amidoazobenzol	violettroth,
Benzidin	violett,
Tolidin	blauviolett,
Dianisidin	blau.

Beispiel III.

Herstellung des Farbstoffes aus Naphthionsäure und Naphtacetol in Substanz.

22,3 kg Naphthionsäure werden in üblicher Weise diazotirt und die Lösung in eine alkalische Lösung von 20,1 kg Naphtacetol fliessen gelassen. Der Farbstoff schlägt sich als krystallinisches Pulver nieder und wird in üblicher Weise isolirt; er färbt Wolle in saurem Bade violettroth.

Beispiel IV.

Herstellung des Farbstoffes aus Diamidostilbendisulfosäure und Naphtacetol in Substanz.

37 kg Diamidostilbendisulfosäure werden in üblicher Weise diazotirt und in alkalischer Lösung mit 40,2 kg Naphtacetol combinirt. Der Farbstoff bildet einen schwarzen Niederschlag, der in bekannter Weise isolirt wird. Derselbe liefert auf ungebeizter Baumwolle blaue und auf Wolle in saurem Bade violette Färbungen.

Bei Anwendung anderer Componenten werden folgende Nuancen erhalten:

Sulfanilsäure	gelbroth,
β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure	kirschroth.

Unter Anwendung der Analogen des Naphtacetols können in gleicher Weise entsprechende Farbstoffe erhalten werden, wie in folgenden Beispielen gezeigt werden soll.

Beispiel V.

Herstellung des Farbstoffes aus Sulfanilsäure und Butyryl-α_1-amido-α_2-naphtol in Substanz.

17,3 kg Sulfanilsäure werden in üblicher Weise diazotirt und in alkalischer Lösung mit 22,9 kg Butyryl-α_1-amido-α_2-naphtol combinirt. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theil aus und wird in üblicher Weise isolirt. Er färbt Wolle in saurem Bade gelbroth.

Beispiel VI.

Herstellung des Farbstoffes aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und Benzoyl-α_1-amido-α_2-naphtol in Substanz.

30,3 kg der β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt und in alkalischer Lösung mit 26,3 kg Benzoyl-α_1-amido-α_2-naphtol vereinigt. Der so erzielte Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade blauroth.

Beispiel VII.

Herstellung des Farbstoffes aus Diamidostilbendisulfosäure und Valeryl-α_1-amido-α_2-naphtol in Substanz.

37 kg Diamidostilbendisulfosäure werden in üblicher Weise tetrazotirt und die Lösung in eine alkalische Lösung von 48,6 kg Valeryl-α_1-amido-α_2-naphtol fliessen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich als ein dunkler Niederschlag aus und wird in bekannter Weise isolirt. Derselbe liefert auf ungebeizter Baumwolle blaue und auf Wolle in saurem Bade violette Färbungen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser und in Substanz durch Combination von Diazo- und Tetrazo-

verbindungen mit den in der Patentschrift Nr. 90596 beschriebenen Acidylderivaten des α_1-Amido-α_2-naphtols.

2. Die Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 1. unter Anwendung einerseits von Naphtacetol und andererseits der Di- bezw. Tetrazoverbindungen von

p-Nitranilin ψ-Cumidin α-Naphtylamin β-Naphtylamin Amidoazobenzol Benzidin Tolidin Dianisidin	auf der Faser.
Naphthionsäure Diamdostilbendisulfosäure Sulfanilsäure β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure	in Substanz.

3. Die Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Anwendung der nachstehenden Componenten: Butyryl-α_1-amido-α_2-naphtol und Sulfanilsäure; Benzoyl-α_1-amido-α_2-naphtol und β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, sowie Valeryl-α_1-amido-α_2-naphtol und Diamidostilbendisulfosäure.

Nr. 93443. Cl. 22. Verfahren zur Ueberführung der Nitroamidophenolsulfosäure in blaue beizenfärbende Monoazofarbstoffe.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 29. December 1895.

Die vom o- und p-Amidophenol sich ableitenden Amidophenolsulfosäuren können durch Nitrirung bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure glatt in neue Nitroamidophenolsulfosäuren übergeführt werden, die sich hinsichtlich ihrer Reactionsfähigkeit und ihres farbentechnischen Werthes vortheilhaft von den Ausgangsmaterialien unterscheiden.

Insbesondere ausgezeichnet sind die Monoazofarbstoffe der vom o-Amidophenol derivirenden Amidonitrophenolsulfosäure (1.3.2.5) mit gewissen Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols durch die blaue Farbe ihrer Chromlacke. Diese Farbstoffderivate färben nämlich chromgebeizte Wolle in der Nuance des Alizarinblau und werden zur Erzielung egaler Färbungen vortheilhaft nach Art der Säurealizarine sauer auf ungebeizte Wolle gefärbt und durch Nachbehandlung mit Chromoxydsalzen entwickelt.

Zur Darstellung der Nitroamidophenolsulfosäure geht man zweckmässig von möglichst reinem o-Amidophenol aus.

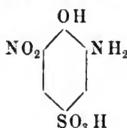
Sulfirung und Nitrirung des o-Amidophenols.

100 Thle. o-Amidophenol werden in 480 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst und der Lösung 240 Thle. rauchende Schwefelsäure (24 proc.) zugegeben. Man erwärmt dann ca. eine Stunde auf 90 bis 95°, lässt abkühlen und nitrirt bei 0 bis 3° mit einem Gemisch von 58 Thln. Salpetersäure und 116 Thln. Schwefelsäure, das man langsam zur Sulfosäure zutropfen lässt.

Nach vollendeter Nitrirung lässt man zwei Stunden stehen und giesst dann auf Eis, wobei sich ein krystallinischer Körper abscheidet. Nach ca. vier Stunden filtrirt man ab, presst und löst in 400 Thln. Wasser bei Siedetemperatur.

Die Nitrosulfosäure krystallisirt daraus in graugefärbten glänzenden Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht mit rothgelber Farbe lösen. Säurezusatz ändert die Farbe in hellgelb. Alkohol löst schwer mit gelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure in der Wärme leicht; aus dieser Lösung scheidet sich bei Verdünnung mit Eis die Sulfosäure allmälig wieder aus. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schmutzig grüngelb, ohne einen Niederschlag zu bilden; beim Erwärmen ändert sich die Farbe nicht.

Der Nitroamidophenolsulfosäure kommt die Formel



zu. Sie bildet gut charakterisirte Salze. Die Alkalisalze sind sehr leicht in Wasser löslich mit ziegelrother Farbe; das Natronsalz krystallisirt in kleinen rothbraunen Nadeln; Salzsäure fällt aus concentrirter Lösung die Sulfosäure in Nadeln aus. Das Baryumsalz bildet rothbraune glänzende Blättchen, die in Wasser ziemlich leicht mit rothgelber Farbe löslich sind. Bleiacetat fällt aus der wässerigen Lösung der Säure das Bleisalz in gelben, sehr schwer löslichen Nadeln. Kupferacetat nach einigem Stehen das Kupfersalz in grünen Nadeln.

Monoazofarbstoff aus Nitroamidophenolsulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, sogenannte Chromotropsäure.

23,3 Thle. Nitroamidophenolsulfosäure und 12 Thle. Soda werden in 300 Thln. Wasser heiss gelöst, mit 58 Thln. 30 proc. Salzsäure versetzt und bis 15° abgekühlt. Die Säure fällt krystallinisch aus. Unter gutem Rühren lässt man alsdann eine Lösung von 6,9 Thln. Nitrit in 40 Thln. Wasser zufliessen. Die so erhaltene, leicht lösliche Diazoverbindung fügt man zu einer Lösung von 36,4 Thln. Chromotropsäure

und 50 Thln. Soda in 500 Thln. Wasser. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein und kann nach 12stündigem Stehen als vollendet betrachtet werden. Man salzt aus, filtrirt, presst und trocknet.

Der Farbstoff bildet ein braunes Krystallpulver, das sich in Wasser violettblau löst. Beim Ansäuern wird die Farbe schwach gelbstichig roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen kirschroth. Zinnchlorür und Salzsäure entfärben rasch. Wolle wird im sauren Bade violett, mit Chrom gebeizte Wolle rein blau gefärbt.

Monoazofarbstoff aus Nitroamidophenolsulfosäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Man verfährt genau nach den Angaben des vorigen Beispiels unter Ersatz der Chromotropsäure durch 31,9 Thle. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Der Farbstoff bildet ein braunes Krystallpulver. Seine wässerige Lösung ist von derjenigen der Chromotropsäurefarbstoffe kaum zu unterscheiden. Zusatz von Natronlauge macht die Farbe etwas blauer und zugleich trüber; bei Säurezusatz wird die Färbung kirschroth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth, beim Verdünnen unverändert. Zinnchlorür und Salzsäure entfärben rasch.

Der Farbstoff färbt die Wolle in saurem Bade braunviolett, mit Chromoxyd gebeizte Wolle schwärzlich blau.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Ueberführung der Nitroamidophenolsulfosäure (NH_2, OH, NO_2, SO_3H = 1.2.3.5) in blaue, beizenziehende Monoazofarbstoffe durch Combination ihres Diazoderivates mit den Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalins und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols.
2. Als specielle Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure gemäss Patent Nr. 69095 und der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Nr. 93499. Cl. 8. Verfahren zum Färben von Halbwolle mit basischen Azofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juni 1896.

Die gleichzeitige Verarbeitung von Wolle und Baumwolle spielt in der Textilindustrie zur Herstellung von Gespinnsten und Geweben der verschiedensten Art eine sehr grosse Rolle. Dementsprechend war die Färbereitechnik stets bemüht, geeignete Methoden für das gleichmässige Färben dieser beiden Fasern aufzufinden bezw. die bestehenden Verfahren zu verbessern. Diese Bemühungen waren aber bisher noch

nicht von einem durchschlagenden Erfolge begleitet, da den derzeit üblichen Methoden schwerwiegende Mängel anhaften.

In der Halbwollfärberei sind zur Zeit hauptsächlich zwei Methoden zum Umfärben im Gebrauch. Die erste Methode besteht darin, zuerst die Wolle im sauren Bade mit Säurefarbstoffen zu färben, dann die Baumwolle in kalten gerbstoffhaltigen Bädern zu beizen, hierauf den aufgenommenen Gerbstoff durch eine Passage in Fixirbädern (meist antimon- oder eisenhaltigen) zu befestigen und schliesslich die so vorgebeizte Baumwolle in einem vierten Bade mit basischen Farbstoffen auf die gewünschte Nuance auszufärben. Diese Methode ist wegen der grossen Zahl der Operationen umständlich und wegen der Schwierigkeit, Wolle und Baumwolle in den zwei Farbbädern auf das gewünschte Muster zu bringen, auch unsicher.

Als die Theerfarbenindustrie die sich von p-Diaminen ableitenden Tetrazofarbstoffe auf den Markt brachte, wurde die zweite wichtige Methode zum Färben der Halbwolle aufgefunden und in die Färbereitechnik eingeführt. Die genannten Diaminfarbstoffe besitzen bekanntlich die Eigenschaft, in neutralen oder schwach alkalischen Bädern sowohl Wolle als Baumwolle anzufärben. Durch richtige Auswahl der Farbstoffe, geeignete Regulirung der Temperaturen beim Ausfärben, sowie durch passende Zusätze von mehr oder wenig alkalischen Salzen gelingt es, die verschiedensten Nuancen in einem Bade auf Halbwolle zu färben. Diese Methode besticht durch ihre Einfachheit, doch haftet ihr ein schwerwiegender Mangel an: die Qualität der Waare leidet in hohem Maasse, da die Wollfaser durch das Kochen in den neutralen oder meist sogar alkalischen Bädern ihre werthvollsten Eigenschaften: Glanz, Elasticität, Griff und Festigkeit, einbüsst. Dieser Uebelstand ist so gross, dass die Halbwollfärberei für sehr viele Artikel nach vergeblichen Versuchen mit dieser Einbadmethode wieder zu dem umständlichen älteren Verfahren zurückgekehrt ist.

Es ist uns nun gelungen, eine Färbemethode für Halbwolle aufzufinden, welche die Vorzüge des Einbadverfahrens mit der völligen Erhaltung der Eigenschaften des werthvollen Wollmaterials verbindet. daher für die Halbwollindustrie als wesentlicher technischer Fortschritt zu bezeichnen ist.

Wir haben nämlich gefunden, dass solche stark basischen Disazofarbstoffe, welche durch Verkettung von wenigstens drei aromatischen Kernen entstanden sind und als eine Componente eine aromatische Ammoniumbasis oder Amidobenzylamin bezw. deren Derivate enthalten, im sauren Bade, und zwar am besten im schwefelsauren Bade, auf Halbwolle sehr gut aufziehen und überraschender Weise Baumwolle und Wolle sehr gleichmässig anfärben. Die einfachen Azofarbstoffe. denen eine aromatische Ammoniumbasis, Amidobenzylamin oder deren Derivate zu Grunde liegen, zeigen diese Eigenschaft nicht, sie wird erst durch den Hinzutritt eines weiteren durch eine Azogruppe ver-

bundenen Kerns hervorgerufen. Doch muss der stark basische Charakter des Farbstoffs erhalten bleiben; die Gegenwart saurer Gruppen drückt die Verwandtschaft zur Baumwolle herab, Sulfogruppen heben sie meist völlig auf. Bisher haben wir als geeignet gefunden:

1. diejenigen Disazofarbstoffe, welche als erste Componente eine Ammoniumbasis (Trialkyl-m- und -p-amidophenylammonium, p-Methyl-o-amidophenyltrialkylammonium, Trialkyl-o- und -p-amidobenzylammonium) oder Dialkyl-o- und -p-amidobenzylamin, in Mittelstellung α-Naphtylamin, p-Xylidin, sym. m-Xylidin, m-Toluidin, m-Chloranilin, o-Chlor-m-toluidin, o-Anisidin, o-Amido-p-kresolmethyläther, α-Amido-β-naphtoläther, und in Endstellung Dimethyl- und Diäthyl-m-amidophenol, Phenylen- und Toluylendiamin, Chrysoidin, Resorcin, β-Naphtol, Phenyl- und Tolyl-β-naphtylamin, Amidonaphtole, Pyrazolone enthalten; ferner

2. diejenigen secundären basischen Disazofarbstoffe, welche durch Einwirkung je eines Molecüls zweier verschiedener Diazoverbindungen (von denen die eine die Diazoverbindung einer Ammoniumbase oder eines Dialkylbenzylamins sein muss, die andere z. B. Acetyl-p-phenylendiamin, m- und p-Nitranilin, α-Naphtylamin, Anilin etc. sein kann) auf 1 Mol. eines doppelt kuppelnden Phenols, Amidophenols oder Diamins, wie Resorcin, Dialkyl-m-amidophenol, m-Phenylendiamin entstehen.

In der praktischen Anwendung werden die genannten Farbstoffe mit den sich gleich verhaltenden Safranin-Azofarbstoffen combinirt und so alle denkbaren Misch- und Modefarben hergestellt. Die Verwendung dieser Safranin-Azofarbstoffe zum Färben der Halbwolle bildet den Gegenstand unseres Patentes Nr. 93936 vom gleichen Tage.

Zum Färben der Halbwolle wird das Farbbad: 2 Proc. Schwefelsäure, bezogen auf das Gewicht der Waare, der sorgfältig bereiteten Lösung der oben genannten Farbstoffe in der für die gewünschte Nuance erforderlichen Menge, sowie zweckmässig auch mit 5 bis 20 Proc. Glaubersalz bestellt; die vorher gereinigte und genetzte Waare wird bei 40 bis 50° C. in das Bad gebracht, dieses unter entsprechendem Hantiren zum Kochen getrieben und das Kochen eine Stunde lang fortgesetzt. Man spült die Waare leicht — bei dunkeln Farben auch mit Thon oder Walkerde —, trocknet und appretirt in der üblichen Weise.

Statt der Schwefelsäure kann auch saures Natriumsulfat benutzt werden. Will man die Wolle wesentlich heller erzielen als die Baumwolle, so ersetzt man die Schwefelsäure ganz oder theilweise durch Oxalsäure. Zusätze von neutralen Salzen, wie Glaubersalz und Kochsalz, begünstigen das Aufziehen auf die Wolle. Andere Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure, sowie saure Salze, wie Alaun, Weinstein, können auch verwendet werden, doch geben sie nicht so gute Resultate wie Schwefelsäure. Nach Bedarf kann im kochenden Farbbade sowohl die

Baumwolle, als auch die Wolle mit den genannten basischen Azofarbstoffen und mit solchen Farbstoffen, welche mit denselben keine unlöslichen Niederschläge geben, in der Kochhitze nachnuancirt werden.

Diese Methode gestattet kurzes, leichtes und sicheres Arbeiten, sowie genaues Treffen der verlangten Nuancen; sie bewahrt der Wolle durch das Kochen im sauren Bade ihren natürlichen Griff, ihren Glanz und ihre Festigkeit und veredelt dadurch das zu färbende Halbwollmaterial.

Wir erläutern die Verwendungsart an folgenden Beispielen:

Beispiel I.

Modefarbe auf 20 kg = drei Doppelstück Orleans à 100 m.

Das Farbbad wird mit 60 g Halbwollroth MT (Disazofarbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium + m-Toluidin + β-Naphtol), 100 g Halbwollgelb A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium und m-Nitrobenzolazoresorcin), 40 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazo-diäthylsafranin und Dimethylanilin), 2 kg Glaubersalz und 400 g Schwefelsäure 66° B. bestellt.

Man geht mit der vorappretirten und gut genetzten Waare bei 50° C. ein, treibt in etwa einer halben Stunde zum Kochen, kocht eine halbe Stunde lang, stellt dann den Dampf ab und färbt noch so lange, bis die Baumwolle, wie es bei dieser Waare gefordert wird, dunkler erscheint als die Wolle; hierauf werden die Stücke herausgedreht, gespült, geschleudert, leicht geleimt, getrocknet und gepresst.

Beispiel II.

Grau auf 9 kg = ein Stück 45 m Halbwollzanella.

Das Farbbad wird mit 45 g Halbwollgelb A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium und m-Nitrobenzolazoresorcin), 27 g Halbwollroth MT (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, m-Toluidin und β-Naphtol), 50 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 9 g Halbwollblau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol), 900 g Glaubersalz und 180 g Schwefelsäure bestellt.

Man geht mit der vorappretirten Waare bei 50° C. ein, treibt in einer halben Stunde bis auf 85° C., lässt bei dieser Temperatur so lange, bis die Baumwolle genügend tief angefärbt ist, und beendet den Färbeprocess durch etwa halbstündiges Kochen.

Beispiel III.

Braun auf 9 kg = ein Stück 45 m Halbwollzanella.

Das Farbbad wird mit 215 g Halbwollbraun A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, α-Naphtylamin und Chrysoïdin), 67 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 20 g Halbwollroth MT (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenyl-

ammonium, m-Toluidin und β-Naphtol), 13 g Halbwollgelb A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium und m-Nitrobenzolazoresorcin), 9 g Halbwollblau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol), 900 g Glaubersalz und 180 g Schwefelsäure von 66° B. bestellt.

Man geht mit der vorappretirten Waare bei 50° C. ein, treibt in einer halben Stunde bis auf 85° C., lässt bei dieser Temperatur so lange, bis die Baumwolle genügend tief angefärbt ist und beendet den Färbeprocess durch etwa halbstündiges Kochen.

Beispiel IV.

Kupferfarbe auf 50 kg Vigognegarn (50 Proc. Wolle, 50 Proc. Baumwolle).

Das Farbbad wird bestellt mit 1,25 kg Halbwollbraun R (Azofarbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, m-Toluidin und Chrysoïdin), 5 kg Glaubersalz und 1 kg Schwefelsäure von 66° B.

Mit dem vorher gut gewaschenen Garn wird bei 50° C. eingegangen, in einer halben Stunde zum Kochen getrieben und drei viertel Stunden unter entsprechendem Hantiren ausgefärbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Färben von Halbwolle mit basischen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass Wolle und Baumwolle in halbwollenen Gespinnsten und Geweben in einem Bade unter Zusatz von Säuren oder sauren Salzen (am besten Schwefelsäure) mit solchen basischen Dis- oder Polyazofarbstoffen gleichzeitig ausgefärbt werden, denen als eine Componente eine aromatische Ammoniumbase oder Amidobenzylamin bezw. ein Derivat derselben zu Grunde liegt.
2. In besonderer Ausführung des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens die Verwendung der nachstehend genannten Farbstoffe:

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + {

α-Naphtylamin (diaz.) + Resorcin,
„ „ + m-Phenylendiamin,
„ „ + m-Toluylendiamin,
„ „ + β-Naphtol,
„ „ + Phenyl-β-naphtylamin,
„ „ + p-Tolyl-β-naphtylamin,
p-Xylidin „ + Resorcin,
„ „ + m-Phenylendiamin,
„ „ + m-Toluylendiamin,
„ „ + β-Naphtol,
Benzolazoresorcin,
p-Nitrobenzolazoresorcin,
m-Acetylamidobenzolazoresorcin,
m-Nitrobenzolazoresorcin,
p-Amidobenzolazoresorcin,
p-Acetylamidobenzolazoresorcin,

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) +

α-Naphtalinazoresorcin,
Benzolazo-m-phenylendiamin,
p-Toluolazo-m-toluylendiamin,
Resorcin, gekuppelt mit Diazosafranin,
m-Phenylendiamin, gekuppelt mit Diazosafranin.
α-Naphtylamin + Dimethylamidophenol,
„ + Diäthylamidophenol,
„ + Chrysoïdin,
„ + Benzolazoresorcin,
Amidokresolmethyläther + Dimethylamidophenol,
„ + Diäthylamidophenol,
„ + β-Naphtylamin,
m-Xylidin (sym.) + β-Naphtol,
m-Toluidin + β-Naphtylamin,
„ + β-Naphtol,
„ + Methylphenylpyrazolon
„ + m-Toluylendiamin,
„ + Chrysoïdin,
o-Anisidin + β-Naphtol,
„ + β-Naphtylamin,
Amidokresolmethyläther + m-Toluylendiamin,
p-Xylidin + Diäthyl-m-amidophenol;

p-Amidobenzyldiäthylamin (diazotirt) +

α-Naphtylamin (diaz.) + β-Naphtol,
„ „ + Resorcin,
Amidokresoläther „ + β-Naphtol,
„ „ + Diäthyl-m-amidophenol,
m-Toluidin „ + „
Benzolazoresorcin,
Chrysoïdin;

p-Amidobenzyldiäthylmethylammonium (diazotirt) +

Benzolazoresorcin,
α-Naphtylamin (diaz.) + Resorcin,
Amidokresoläther „ + β-Naphtol,
m-Toluidin „ + β-Naphtol,

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) +

p-Chlor-m-toluidin + β-Naphtol,
m-Chloranilin + β-Naphtol,

p-Amidobenzolazophenyltrimethylammonium (diaz.) + β-Naphtol.

Nr. 93595. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung von $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure.**

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 31. März 1895.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder noch vortheilhafter auf die entsprechende Naphtol-

disulfosäure lässt sich eine m-Naphtylendiaminsulfosäure erhalten (siehe Patent Nr. 89061), die sich mit den Diazoverbindungen der Monoamine und den Tetrazoverbindungen der p-Diamine zu sehr werthvollen Farbstoffen verbindet.

Die ersteren färben Wolle in saurem Bade, deren Nuancen nach der Wahl der Diazoverbindung zwischen Roth, Gelb bis Braunschwarz liegen. Die Farbstoffe sind durch eine bedeutende Ausgiebigkeit, gutes Egalisirungsvermögen, Alkali-, Licht- und Waschechtheit ausgezeichnet.

Die Producte aus den Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit 2 Mol. Naphtylendiaminsulfosäure sind directe Baumwollfarbstoffe, die durch hervorragende Farbstärke, klare, alkaliechte Nuancen und sehr gute Waschechtheit ausgezeichnet sind.

Werden die Zwischenproducte aus den Tetrazoverbindungen und 1 Mol. $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure mit einem weiteren Molecül eines Amins, Phenols, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt, so erhält man gemischte Baumwollfarbstoffe, deren Nuancen je nach der Wahl des zweiten Componenten von Gelbroth bis tief Blauviolett variirt werden können. Sämmtliche Baumwollfarbstoffe, welche die Naphtylendiaminsulfosäure enthalten, lassen sich auf der Faser diazotiren, und durch Combiniren mit geeigneten Componenten erhält man wasch- und säureechte braune bis schwarze Färbungen.

Farbstoffe aus Diazoverbindungen mit den aus den Patentschriften Nr. 70019, 70890, 71157 und 67017 bekannten Naphtylendiaminsulfosäuren sind bisher nicht in den Handel gekommen, da dieselben weder in Bezug auf Säure- (bezw. Alkali-), noch auf Licht- und Waschechtheit den gestellten Anforderungen entsprechen. Im Gegensatz hierzu erhält man durch Combination von Mono- oder Tetrazoverbindungen mit der $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure sehr werthvolle Woll- bezw. Baumwollfarbstoffe. Dieselben sind als meta-Diaminderivate sehr farbkräftig, besitzen eine vorzügliche Affinität zur Faser, sind gut wasch- und lichtecht. In Bezug auf Säureechtheit übertreffen sie alle mit anderen Naphtylendiaminsulfosäuren dargestellten analogen Farbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe wird durch folgende Beispiele erläutert:

I. Die aus 9,3 kg Anilin in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung wird in die neutrale oder schwach saure Lösung von 24 kg $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure eingetragen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist sehr bald beendet. Nach wenigen Stunden wird angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen.

Die Nuancen einiger Farbstoffe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus:	mit	färbt Wolle
Anilin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	orange
Sulfanilsäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	orange
Xylidin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	rothorange
p-Nitranilin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	braunstichig gelb
α-Naphtylamin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	scharlachroth
Naphthionsäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	scharlachroth
β-Naphtylamin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	roth
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	roth
Dehydrothioxylidinsulfosäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	roth

II. Die aus 9,2 kg Benzidin in der üblichen Weise dargestellte Tetrazoverbindung wird in die alkalische oder schwach saure Lösung von 25 kg $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure eingetragen. Die sofort beginnende Farbstoffbildung ist nach einiger Zeit beendet. Man wärmt an und salzt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz völlig aus.

Die Nuancen einiger nach diesem Beispiele dargestellten Farbstoffe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus	mit	färbt Baumwolle
Benzidin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure	corinth
Tolidin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure	corinth
Dianisidin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure	blauviolett
p-Phenylendiamin	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure	violett.

III. Das in üblicher Weise aus 9,2 kg Benzidin mit 12 kg $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure dargestellte Zwischenproduct wird in die sodaalkalische Lösung von 13 kg $\alpha_1\beta_2$-naphtylaminsulfosaurem Natrium eingetragen; man wärmt hierauf nach etwa 12 Stunden an und salzt den Farbstoff aus.

Die Nuancen einiger nach diesem Beispiele dargestellten Farbstoffe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Der Farbstoff aus		und	färbt Baumwolle
Benzidin +	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylaminsulfosäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	blauroth
Benzidin +	Naphthionsäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	blauroth
Benzidin +	α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	blauroth
Benzidin +	β-Naphtylaminsulfosäure Brönner	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	roth
Benzidin +	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	violett
Benzidin +	β-Naphtolsulfosäure F	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	violett
Benzidin +	Amidonaphtolsulfosäure G	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	blauviolett
Benzidin +	Amidonaphtoldisulfosäure H	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	violettblau
Benzidin +	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	violettblau
Benzidin +	Salicylsäure	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	gelbroth
Benzidin +	Oxytoluylsäure ($OH.CH_3.COOH = 1.2.3$)	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	braun
Benzidin +	Oxytoluylsäure ($OH.CH_3.COOH = 1.3.4$)	$\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	braun.

Wird an Stelle von Benzidin Tolidin verwendet, so ändern sich die Nuancen der Farbstoffe kaum, während die Verwendung von Dianisidin sie wesentlich blauer macht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von primären Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindungen der Monoamine mit der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure des Patentes Nr. 89061 in saurer oder alkalischer Lösung.
2. Verfahren zur Darstellung von einfachen Disazofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit 2 Mol. der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure des Patentes Nr. 89061 in saurer oder alkalischer Lösung.
3. Verfahren zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen, indem man die Zwischenproducte aus den Tetrazoverbindungen der üblichen p-Diamine mit 1 Mol. der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure des Patentes Nr. 89061 in saurer oder alkalischer Lösung mit einem weiteren Molecül eines Amins, Phenols, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt.
4. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfanilsäure, Xylidin, p-Nitranilin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylamin, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure.
5. Die Ausführungsform des unter 2. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin.
6. Die Ausführungsform des unter 3. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin einerseits und α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure, Naphthionsäure, α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure Brönner, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, β-Naphtolsulfosäure F, Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, Salicylsäure, Oxytoluylsäure ($OH.CH_3.COOH = 1.2.3$), Oxytoluylsäure ($OH.CH_3.COOH = 1.3.4$) andererseits.

Nr. 93700. Cl. 22. Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung der Amidobenzylsulfosäuren.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 21. Juli 1895.

Die bisher bekannten Toluidinmonosulfosäuren sind zur Darstellung von Azofarbstoffen wenig geeignet, und die mit Hülfe derselben erhaltenen Producte sind den Farbstoffen mit der billigeren Sulfanilsäure in ihren Eigenschaften durchaus nicht überlegen. Ganz unerwartete Resultate erhält man hingegen bei Verwendung solcher Toluidinsulfosäuren, welche die Sulfogruppe in der Seitenkette enthalten. Die aus diesen bisher nicht verwendeten Amidobenzylsulfosäuren dar-

gestellten Farbstoffe sind durch sehr werthvolle Eigenschaften charakterisirt. Sie besitzen ein hohes Egalisirungsvermögen, sind sehr gut licht- und waschecht und im Allgemeinen blaustichiger, als die aus anderen aromatischen Amidosulfosäuren dargestellten Producte. In Folge dieser letzteren Eigenschaft eignen sich die Diazoverbindungen der Amidobenzylsulfosäuren in erster Reihe zur Darstellung schwarzer Wollfarbstoffe, und namentlich sind diejenigen werthvoll, die man durch Einwirkung von 2 Mol. derselben auf 1 Mol. einer peri-Amidonaphtoldisulfosäure erhält. In diesen Farbstoffen kann an Stelle des einen Molecüls der Diazobenzylsulfosäure die Diazoverbindung eines anderen unsulfirten Amins verwendet werden.

Diese Farbstoffe sind durch klare, blau- bis grünschwarze Nuancen mit lebhafter Uebersicht, grosses Egalisirungsvermögen, gute Waschund Lichtechtheit ausgezeichnet.

Die zur Verwendung gelangenden Amidobenzylsulfosäuren erhält man am vortheilhaftesten dadurch, dass man entweder die isolirten Nitrobenzylchloride oder das rohe Nitrirungsgemisch des Benzylchlorids nach dem Beispiel II. der Patentschrift Nr. 48772 in die Nitrobenzylsulfosäuren umsetzt und diese reducirt.

Beispiel I.

21 kg p-amidobenzylsulfosaures Natron werden in der üblichen Weise mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit diazotirt und sodann in eine wässerige Lösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosaurem Natron und 15 kg Natriumacetat einlaufen gelassen. Die Mischung wird etwa 12 Stunden gerührt und sodann mit 12 kg Soda versetzt, wobei die anfänglich blaurothe Färbung in Blauviolett umschlägt. Auf diese alkalische Lösung lässt man abermals das Diazoderivat von 21 kg amidobenzylsulfosaurem Natron einwirken, wobei ein blauschwarzer Farbstoff entsteht.

In diesem Beispiel kann an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure verwendet werden. Die Nuance des erhaltenen Farbstoffes wird dadurch nicht wesentlich geändert.

Beispiel II.

21 kg eines Gemisches der amidobenzylsulfosauren Natriumsalze werden mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit diazotirt und sodann in eine wässerige Lösung von 36,3 kg $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosaurem Natron und 15 kg Natriumacetat einlaufen gelassen. Nach vollendeter Combination wird mit 12 kg Soda versetzt, wobei die zuerst rothe Färbung in Blauviolett umschlägt. Man lässt sodann auf diese alkalische Lösung das Diazoderivat von 13,8 kg p-Nitranilin einwirken, wobei ein blauschwarzer Farbstoff entsteht.

Wird in diesem Beispiel einerseits die verwendete Amidonaphtolsulfosäure durch die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, andererseits

das p-Nitranilin durch andere Diazoverbindungen unsulfirter Amine ersetzt, so erhält man Farbstoffe, deren Nuancen von Blauschwarz bis Grünschwarz variiren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Diazoverbindungen der o- und p-Amidobenzylsulfosäure oder eines Gemisches der verschiedenen isomeren Amidobenzylsulfosäuren, indem man diese gemäss Patent Nr. 65651 zunächst in saurer Lösung combinirt mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$- bezw. -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und dann die erhaltenen Verbindungen in alkalischer Lösung vereinigt mit einem weiteren Molecül Diazobenzylsulfosäure oder den Diazoverbindungen der folgenden Amine: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol.

Nr. 93853. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 82966 vom 22. Februar 1893.

Vom 7. April 1893.

In der Patentschrift Nr. 82966 sind blaue substantive Disazofarbstoffe beschrieben, welche entstehen, wenn man die Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins oder Diphenetidins mit 2 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure combinirt.

Aus den oben genannten Tetrazoverbindungen und der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure lassen sich nun unter Verwendung von gewissen anderen Farbstoffcomponenten auch brauchbare sogenannte gemischte Disazofarbstoffe darstellen, wie in Nachstehendem beschrieben wird.

21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt, welche man alsdann in alkalischer oder essigsaurer Lösung mit 33 kg Amidonaphtoldisulfosäure combinirt.

Das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines blauschwarzen Niederschlages aus; sobald dessen Bildung beendet ist, fügt man es zu einer alkalisch gehaltenen Lösung von 18,8 kg β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°) und lässt die Mischung längere Zeit rühren. Alsdann wird angewärmt, der Farbstoff mittelst Salz ausgefällt, abfiltrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen oder salzhaltigen Bade indigoblau.

Verwendet man an Stelle des Tolidins in dem vorstehenden Beispiel Benzidin oder Dianisidin, so erhält man Farbstoffe von ähnlicher Nuance. Ersetzt man die β-Oxynaphtoësäure durch die äquivalente Menge von Phenol oder m-Phenylendiamin, so erhält man Farbstoffe, deren Nuancen je nach der Art der benutzten Tetrazoverbindung von Röthlichgrau bis Schwärzlich-violettblau schwanken.

Im Einzelnen ergeben sich die Nuancen der hier in Betracht kommenden Producte aus folgender Tabelle:

		Aussehen des trockenen Farbstoffes	Lösung in Wasser	Auf Zusatz von HCl zur wässerigen Lösung	Auf Zusatz von NaOH zur wässerigen Lösung	Lösung in concentrirter H_2SO_4	Färbung auf ungebeizter Baumwolle
Benzidin + 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure + 1 Mol.	Phenol	bronzeglänzendes Pulver	violettroth	dunkle Fällung	blaustichig fuchsinroth	rein blau	violettroth
	m-Phenylendiamin	bronzeglänzendes Pulver	blauviolett	dunkelblaue Fällung	violettblau	grünblau	grauviolett
	β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°)	bronzeglänzendes Pulver	violett	violette Fällung	violett	rein blau	blauviolett
Tolidin + 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure + 1 Mol.	Phenol	bronzeglänzendes Pulver	indigoblau	blauviolette Fällung	violettroth	rein blau	grauviolett
	m-Phenylendiamin	bronzeglänzendes Pulver	violett	rothviolette Fällung	violett	grünblau	grauviolett
	β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°)	bronzeglänzendes Pulver	violett	dunkelblaue Fällung	violett	rein blau	indigoblau
Dianisidin + 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure + 1 Mol.	Phenol	bronzeglänzendes Pulver	rein blau	violettblaue Fällung	violett	rein blau	graugrün
	m-Phenylendiamin	bronzeglänzendes Pulver	violett	dunkelblaue Fällung	violettroth	schwarzblau	blauschwarz
	β-Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°)	bronzeglänzendes Pulver	violett	dunkelblaue Fällung	rothviolett	rein blau	rein blau

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Dianisidins mit 1 Mol. der in dem Patente Nr. 82966 zur Verwendung gelangenden $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe dann einwirken lässt auf 1 Mol. β-Oxynaphtoësäure (Schmelzpunkt 216°), Phenol oder m-Phenylendiamin.

Nr. 93936. Cl. 8. Verfahren zum Färben von Halbwolle im sauren Bade mit basischen Safraninazofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juni 1896.

In unserem Patent Nr. 93499 haben wir ein Verfahren beschrieben, im sauren Bade mit Hülfe von basischen Dis- und Polyazofarbstoffen, denen als eine Componente eine aromatische Ammoniumbasis oder Amidobenzylamin bezw. deren Derivate zu Grunde liegen, in Halbwolle die beiden Faserarten: Wolle und Baumwolle, gleichzeitig und gleichmässig zu färben. Wir haben nun bei unseren Untersuchungen über den Zusammenhang der Constitution der Farbstoffe mit dieser auffälligen und technisch sehr werthvollen Eigenschaft gefunden, dass sich auch alle diejenigen basischen Azofarbstoffe, welche sich von Safraninen ableiten und bisher nur als Baumwollfarbstoffe technische Verwendung gefunden haben, in gleicher Weise der Halbwolle gegenüber verhalten und deshalb für die Färbereiindustrie auch in dieser neuen Verwendungsart von Bedeutung sind. Die Safraninazofarbstoffe, welche zuerst im erloschenen Patente Nr. 38310 vom 23. September 1885 beschrieben worden sind und des Weiteren Gegenstand der Patente Nr. 61692, 78875, 83312, 85690, 85932, 92015 und 91721 sind, verhalten sich nach unseren Untersuchungen im sauren Bade analog den oben genannten Disazofarbstoffen, ja einzelne Combinationen zeigen sogar das auffällige Verhalten, die Baumwolle noch tiefer anzufärben als die Wolle, so dass sie durch dieses Verhalten sowohl als durch ihre Nuancen, welche Grau, Blau, Schwarzblau, Violett bis Grün umfassen, eine werthvolle Ergänzung der genannten Halbwollfarbstoffe bilden. Für sich und in Combination mit den genannten basischen Disazofarbstoffen sind sie zur Herstellung einer ausserordentlich grossen Zahl von Nuancen auf Halbwollwaaren jeder Art geeignet.

Das Verfahren ist dasselbe, wie wir es für die Dis- und Polyazofarbstoffe, denen eine aromatische Ammoniumbasis oder Amidobenzylamin bezw. deren Derivate zu Grunde liegen, beschrieben haben. Man bestellt das Farbbad mit den nöthigen Mengen Farbstoff, Schwefelsäure und event. Glaubersalz oder auch Kochsalz, geht mit der gut gereinigten Waare bei ca. 50° C. ein, treibt unter entsprechendem Hantiren zum Kochen und färbt bei oder unter der Kochhitze aus, je nachdem man

mehr die Wolle oder die Baumwolle begünstigen will. Statt der Schwefelsäure können auch andere Säuren oder saure Salze Verwendung finden, wie Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, saures Natriumsulfat, Alaun, Weinstein etc., jedoch erzielt man mit den stärkeren Säuren bessere Resultate, weil bei schwächeren Säuren leichter ein theilweiser Zerfall der Safraninazofarbstoffe unter dem Einflusse der Wollsubstanz erfolgt. Dieser Zerfall kann auch bei der nachfolgenden Appretur der Waaren dann erfolgen, wenn sie gedämpft (decatirt) werden. Um dies zu verhindern, ist es zweckmässig, entweder im Färbebade oder in der Appreturmasse oder als Imprägnirung vor der Decatur mit oxydirend wirkenden Mitteln, wie Chloraten oder Kupfersalzen (nach dem Vorgange von Felix Binder, Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1892, pag. 832—836), zu behandeln.

Wir erläutern das Verfahren an folgenden Beispielen:

Beispiel I.

Modefarbe auf 20 kg = drei Doppelstück Orleans von je 100 m.

Das Farbbad wird mit 60 g Halbwollroth MT (Disazofarbstoff aus Trimethyl-m-amido-phenylammonium + m-Toluidin + β-Naphtol), 100 g Halbwollgelb A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium + m-Nitrobenzolazoresorcin), 40 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 2 kg Glaubersalz und 400 g Schwefelsäure 66° B. bestellt.

Man geht mit der vorappretirten und gut genetzten Waare bei 50° C. ein, treibt in ca. einer halben Stunde zum Kochen, kocht eine halbe Stunde lang, stellt dann den Dampf ab und färbt noch so lange, bis die Baumwolle, wie es bei dieser Waare gefordert wird, dunkler erscheint als die Wolle; hierauf werden die Stücke herausgedreht, gespült, geschleudert, leicht geleimt, getrocknet und gepresst.

Beispiel II.

Grau auf 9 kg = ein Stück 45 m Halbwollzanella.

Das Farbbad wird mit 45 g Halbwollgelb A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium und m-Nitrobenzolazoresorcin), 27 g Halbwollroth MT (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium + m-Toluidin + β-Naphtol), 50 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 9 g Halbwollblau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol), 900 g Glaubersalz und 180 g Schwefelsäure bestellt.

Man geht mit der vorappretirten Waare bei 50° C. ein, treibt in einer halben Stunde bis auf 85° C., lässt bei dieser Temperatur so lange, bis die Baumwolle genügend tief angefärbt ist, und beendet den Färbeprocess durch ca. halbstündiges Kochen.

Beispiel III.

Braun auf 9 kg = ein Stück 45 m Halbwollzanella.

Das Farbbad wird mit 215 g Halbwollbraun A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, α-Naphtylamin und Chrysoïdin), 67 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 20 g Halbwollroth M T (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, m-Toluidin und β-Naphtol), 13 g Halbwollgelb A (Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium und m-Nitrobenzolazoresorcin), 9 g Halbwollblau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol), 900 g Glaubersalz und 180 g Schwefelsäure von 66° B. bestellt.

Man geht mit der vorappretirten Waare bei 50° C. ein, treibt in einer halben Stunde bis auf 85° C., lässt bei dieser Temperatur so lange, bis die Baumwolle genügend tief angefärbt ist, und beendet den Färbeprocess durch ca. halbstündiges Kochen.

Beispiel IV.

Hellblau auf 20,5 kg Orleans = drei Doppelstück von je 100 m.

Das Farbbad wird bestellt mit 71 g Halbwollblau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol), 20 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 2 kg Glaubersalz, 400 g Schwefelsäure von 66° B.

Man geht bei 50° C. ins Bad, treibt in drei viertel Stunden zum Kochen und kocht noch eine weitere halbe Stunde.

Beispiel V.

Hellindigblau auf 50 kg Vigogne-Garn (50 Proc. Wolle, 50 Proc. Baumwolle).

Das Farbbad wird mit 200 g Halbwollblau R (Farbstoff aus Diazosafranin und β-Naphtol), 100 g Halbwollgrün B (Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin), 5 kg Glaubersalz und 1 kg Schwefelsäure von 66° B. bestellt.

Man geht mit dem gut gereinigten und genetzten Garn bei 50° C. ins Farbbad, treibt in einer halben Stunde unter gutem Hantiren zum Kochen und kocht noch weitere drei viertel Stunden, geht aus, spült, schleudert und trocknet.

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Halbwolle mit Safraninazofarbstoffen im sauren Bade, darin bestehend, dass Wolle und Baumwolle in halbwollenen Gespinnsten und Geweben unter Zusatz von Säuren oder sauren Salzen (am besten Schwefelsäure) mit solchen basischen Azofarbstoffen gleichzeitig gefärbt werden, die durch Einwirkung von Diazosafraninen oder Diazoalkylsafraninen auf Phenole, Amidophenole, Naphtole, Dioxynaphtaline, Amidonaphtole, Amidonaphtoläther, Amine oder Diamine entstehen.

Nr. 94074. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffs auf Baumwolle aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 93304 vom 9. Juni 1896.

Vom 16. Januar 1897.

Ersetzt man im Verfahren des Hauptpatentes das $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin durch das isomere $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin, so erhält man gleichfalls schwarze Färbungen, welche sich den Färbungen des Hauptpatentes gegenüber durch wesentlich schönere Nuancen auszeichnen. Auch die Mischungen der beiden Diamine lassen sich verwenden.

Beispiel: Eine in bekannter Weise hergestellte etwa 4 proc. Färbung von Primulin auf Baumwolle wird nach bekannter Methode diazotirt.

10 kg der so präparirten Waare (Trockengewicht) werden hierauf in ein Entwickelungsbad eingeführt, welches hergestellt ist aus:

0,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiaminchlorhydrat und 150 Liter Wasser.

Man zieht eine halbe Stunde um, spült und trocknet.

Das so erhaltene Schwarz ist von dem aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin erzeugten durch grünere Nuance unterschieden.

Ersetzt man das $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin durch die Mischung desselben mit $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin, so erhält man ein neutrales Schwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffes auf Baumwolle aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin, darin bestehend, dass man das mit der Diazoverbindung des Primulins oder seiner Analogen imprägnirte Gewebe, anstatt nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin, hier mit einer Lösung des $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiaminchlorhydrats oder mit einer Mischung desselben mit $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiaminchlorhydrat behandelt.

Nr. 94080. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 3. September 1892.

In der Patentschrift Nr. 63074 werden blaue substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Combination mit der Benzoylverbindung derjenigen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S dargestellt wird. Es wird in der Patentschrift angegeben, dass diese $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure selbst sich zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe nicht eigne, da sie mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und ähnlicher Basen — ebenso wie die

durch Sulfuriren von $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure — nur Farbstoffe von stumpfem Ton und geringem Werth liefern soll.

Im Gegensatz hierzu hat sich nun ergeben, dass gerade die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S erhaltene $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit gewissen Tetrazoverbindungen, wie Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol, brauchbare Farbstoffe liefert; ferner hat sich gezeigt, dass die genannte $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit den erwähnten Tetrazokörpern ein Zwischenproduct zu liefern im Stande ist, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit 1 Mol. eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfosäuren combinirt werden kann.

Von besonderem technischen Werth erwies sich derjenige gemischte Farbstoff, welcher aus 1 Mol. Tetrazodianisol, 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. β-naphtoldisulfosaurem Natron R entsteht.

Bei der Darstellung des Farbstoffes verfährt man wie folgt:

24,4 kg Dianisidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt; die Lösung der letzteren giebt man zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 23,9 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure; das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines blauschwarzen Niederschlages ab. Sobald die Bildung desselben beendet ist, fügt man eine Lösung von 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R zu und lässt die Mischung längere Zeit rühren. Alsdann wird angewärmt, der Farbstoff mit Salzwasser ausgefällt und abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Seifen- oder Salzbade prachtvoll grünstichig blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Dianisidins zunächst in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol. dieser Säure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe dann einwirken lässt auf 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 94081. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 3. September 1892.

In der Patentschrift Nr. 63074 werden blaue substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Combination mit der Benzoylverbindung derjenigen $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S dargestellt wird. Es wird in der Patentschrift angegeben,

dass diese $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure selbst sich zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe nicht eigne, da sie mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und ähnlicher Basen — ebenso wie die durch Sulfuriren von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure — nur Farbstoffe von stumpfem Ton und geringem Werth liefern soll.

Im Gegensatz hierzu hat sich nun ergeben, dass gerade die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S erhaltene $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit gewissen Tetrazoverbindungen, wie Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol, brauchbare Farbstoffe liefert; ferner hat sich gezeigt, dass die genannte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit den erwähnten Tetrazokörpern ein Zwischenproduct zu liefern im Stande ist, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit 1 Mol. eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfosäuren combinirt werden kann.

Von besonderem technischen Werth erwies sich derjenige gemischte Farbstoff, welcher aus 1 Mol. Tetrazoditolyl, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure entsteht.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man wie folgt:

21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt; die Lösung der letzteren giebt man zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 23,9 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure; das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines blauschwarzen Niederschlages ab. Sobald die Bildung desselben beendet ist, fügt man eine Lösung von 24,6 kg α_1-naphtol-α_2-monosulfosaurem Natron zu und lässt die Mischung längere Zeit rühren. Alsdann wird angewärmt, der Farbstoff mit Salzwasser ausgefällt und abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade prachtvoll blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Tolidins zunächst in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol. dieser Säure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe dann einwirken lässt auf 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure.

Nr. 94082. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 3. September 1892.

In der Patentschrift Nr. 63074 werden blaue substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Combination mit der Benzoylverbindung derjenigen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α-Naphtylamin-

disulfosäure S dargestellt wird. Es wird in der Patentschrift angegeben, dass diese $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure selbst sich zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe nicht eigne, da sie mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und ähnlicher Basen — ebenso wie die durch Sulfuriren von $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure — nur Farbstoffe von stumpfem Ton und geringem Werth liefern soll.

Im Gegensatz hierzu hat sich nun ergeben, dass gerade die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S erhaltene $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit gewissen Tetrazoverbindungen, wie Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol, brauchbare Farbstoffe liefert; ferner hat sich gezeigt, dass die genannte $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit den erwähnten Tetrazokörpern ein Zwischenproduct zu liefern im Stande ist, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit 1 Mol. eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfosäuren combinirt werden kann.

Von besonderem technischen Werth erwies sich derjenige gemischte Farbstoff, welcher aus 1 Mol. Tetrazoditolyl, 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. β-naphtoldisulfosaurem Natron R entsteht.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man wie folgt:

21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt; die Lösung der letzteren giebt man zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 23,9 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure; das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines blauschwarzen Niederschlages ab. Sobald die Bildung desselben beendet ist, fügt man eine Lösung von 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R zu und lässt die Mischung längere Zeit rühren. Alsdann wird angewärmt, der Farbstoff mit Salzwasser ausgefällt und abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Seifen- oder Salzbade prachtvoll blau.

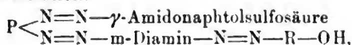
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Tolidins zunächst in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol. dieser Säure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe dann einwirken lässt auf 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 94115. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. Januar 1896.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung von Azofarbstoffen der allgemeinen Constitution:



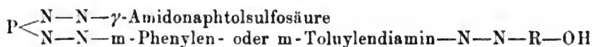
wobei P den Rest eines Paradiamins und der Complex —N=N—R—OH die Diazoverbindung einer Amidophenolsulfo- oder -carbonsäure bedeutet. Diese Farbstoffe zeigen in Folge der Gegenwart der γ-Amidonaphtolsulfosäure alle die bekannten Eigenschaften der Diaminschwarzfarbstoffe, sie zeichnen sich jedoch vor den gemischten Disazofarben aus jener Säure und Metadiaminen (Patente Nr. 57857 und Nr. 82694) durch erhöhte Intensität und Unempfindlichkeit gegen Säuren aus. Bei Anwendung von p-Amidophenolsulfosäure an Stelle von R erhält man besonders leicht lösliche Farbstoffe, bei Anwendung von Amidosalicylsäure Farbstoffe, die unlösliche Chromlacke liefern. Als Paradiamine haben sich besonders Tolidin, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylamin als brauchbar erwiesen. In verschiedener Reihenfolge kann man die vier Bestandtheile des Farbstoffmoleculs an einander fügen. Man kann z. B. das Diazophenol zuerst mit dem m-Diamin verbinden und dann den Paradiamin-γ-Säure-Zwischenkörper einwirken lassen oder zuerst das tetrazotirte Paradiamin und zum Schluss die γ-Säure anschliessen.

Z. B. 15,3 kg Amidosalicylsäure werden diazotirt und in die essigsaure Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin eingetragen. Der Farbstoff wird durch Zusatz von Soda vollständig in Lösung gebracht und der in bekannter Weise durch Tetrazotirung von 24,4 kg Dianisidin und Combination mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung hergestellte Zwischenkörper eingetragen. Unter allmäliger Entfärbung der Flüssigkeit bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz und wird durch Chrombeizen fixirt.

Oder: 20 kg Diamidodiphenylamin werden tetrazotirt und mit der durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 38 kg desjenigen Farbstoffes vermischt, der durch Combination der Diazoverbindung von p-Amidophenolsulfosäure und m-Phenylendiamin im Molecularverhältniss entsteht. Hierbei entsteht ein schwer löslicher Zwischenkörper. Man giebt zu diesem die Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure, lässt 12 Stunden stehen, wärmt dann auf 60° C. an und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle wasch- und lichtecht tiefschwarz.

In analoger Weise werden die übrigen Combinationen gewonnen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen der allgemeinen Constitution:



P<N—N—γ-Amidonaphtolsulfosäure
N—N—m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin—N—N—R—OH

gemäss Patent Nr. 57857, darin bestehend, dass an Stelle von P Tolidin, Dianisidin, Diamidodiphenylamin, an Stelle von R p-Amidophenolsulfosäure, p-Amidosalicylsäure verwendet werden.

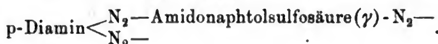
Nr. 94144. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren**

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. Januar 1895.

Die Erfindung beruht auf einer Vereinigung der durch die Patente Nr. 66351 und Nr. 64398 geschützten Verfahren.

In der Patentschrift Nr. 66351 ist beschrieben, dass die in saurer Lösung gebildeten Monoazofarbstoffe aus Periamidonaphtolsulfosäure sich in alkalischer Lösung mit Tetrazokörpern zu Zwischenkörpern vereinigen, die, mit Phenolen oder Aminen combinirt, werthvolle Trisazoderivate ergeben. Man erhält so grüne bis schwarze Baumwollfarbstoffe, deren bekanntester Repräsentant das „Diamingrün" ist. Es wurde nun gefunden, dass Farbstoffe von ganz besonderer Intensität und Echtheit dann entstehen, wenn man an Stelle des Tetrazodiphenyls etc. die Tetrazokörper verwendet, die zuerst in der Patentschrift Nr. 64398 beschrieben sind. Diese haben bekanntlich die Zusammensetzung:


p-Diamin<N_2—Amidonaphtolsulfosäure(γ)-N_2— / N_2—.

Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich sonach von denen des Patentes Nr. 66351 durch die Einschiebung eines Molecüls γ-Amidonaphtolsulfosäure, die nach den angestellten Untersuchungen zwischen dem Paradiamin und der Periamidonaphtolsulfosäure erfolgt. Die Farbstoffe zeigen die gemeinsame Eigenschaft, Baumwolle direct grünschwarz bezw. tiefschwarz zu färben. Die besondere Nuance hängt von der Natur der Endcomponente ab. Namentlich führt die Anwendung von Metadiaminen an letzter Stelle zu technisch werthvollen Producten.

Beispiel: Die Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin wird mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden, der Zwischenkörper weiter diazotirt und in die alkalische Lösung von 51,5 kg des Farbstoffs eingetragen, der in mineralsaurer Lösung aus je 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (H) und p-Nitrodiazobenzol entsteht; hierbei bildet sich sofort der ziemlich schwer lösliche secundäre Zwischenkörper, der dann weiter mit 12,2 kg m-Toluylendiamin zu einem Farbstoff vereinigt wird, der ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbt.

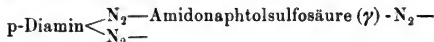
In diesem Beispiel können als Paradiamine an erster Stelle namentlich die folgenden verwendet werden: p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin, Dianisidin.

An Stelle des in saurer Lösung gebildeten Farbstoffes aus H-Säure und p-Nitrodiazobenzol können vortheilhaft die folgenden analog gebildeten Combinationen treten:

H-Säure und o- oder m-Nitrodiazobenzol, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und Sulfanilsäure oder p-Diazonitrobenzol.

Alle diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle direct schwarz.

Patentanspruch: Die Herstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der nach Patent Nr. 64398 herzustellenden Tetrazokörper der Constitution:



gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 66351 in alkalischer Lösung mit 1 Mol. eines in saurer Lösung gebildeten Monoazofarbstoffs aus Periamidonaphtolsulfosäure combinirt, derart, dass verwendet werden:

als Paradiamine: p-Phenylendiamin, p-Diamidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Dianisidin;

als Monoazokörper: $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, sauer combinirt mit p-Nitrodiazobenzol, p-Diazobenzolsulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure sauer combinirt mit o-, p- und m-Nitrodiazobenzol;

als Endcomponente: m-Phenylendiamin.

Nr. 94173. Cl. 8. Verfahren zum Färben in einem stark sauren Bade aus Naphtylamin-Derivaten und Tetrazoverbindungen von Paradiaminen.

Dr. Eugen Frank in Köln a. Rh.

Vom 10. März 1896.

Während das Verfahren der Erzeugung und gleichzeitigen Fixirung von Azofarbstoffen auf der Faser in der Zeugdruckerei in verschiedenen Modificationen und in erheblichem Maasse Eingang gefunden hat, ist das Gleiche bezüglich der Färberei nicht der Fall, und zwar deshalb, weil den bisher in der Technik angewendeten Verfahren, welche sämmtlich auf dem Princip der Imprägnirung beruhen, viele Uebelstände und kaum zu überwindende Schwierigkeiten sich entgegenstellen.

Die erheblichsten sind folgende:

1. Es ist ausserordentlich schwer, die Faser so gleichmässig mit der einen oder beiden Componenten zu imprägniren, dass beim Entwickeln auch egale Färbungen entstehen.

2. Die Verwendung von Beizmitteln bei der Imprägnirung, in erster Linie Türkischrothöl, ist für ein brauchbares Resultat unerlässlich.

3. Die Färbungen schmutzen stark ab.

4. Die Erzielung einer bestimmten Tiefe des Farbentones ist, wie es der Natur des Verfahrens entspricht, ausserordentlich schwierig.

5. Es findet stets ein grosser Materialverlust statt, welcher hauptsächlich von dem Umstande herrührt, dass ein grosser Theil Farbstoff ausserhalb der Faser entsteht und somit verloren ist.

Diese Uebelstände werden durch mein neues Verfahren, welches ausserdem den Vorzug grosser Billigkeit und Einfachheit besitzt, beseitigt.

Dasselbe beruht auf den von mir beobachteten Thatsachen:

I. Dass, wenn gewisse Azofarbstoffcomponenten, und zwar, wie ich festgestellt habe, einerseits die Tetrazoverbindungen der Paradiamine, andererseits das α-Naphtylamin, das α-Amidonaphtol und der α-Amidonaphtoläther, combinirt werden, der entsprechende Amidoazokörper sich um so langsamer bildet, je mehr der Säuregehalt der Reactionsflüssigkeit wächst.

II. Dass diese Amidoazokörper, welche bekanntlich wasserunlösliche Farbstoffbasen sind, in statu nascendi eine natürliche, sehr grosse Affinität zur Pflanzen- und Seidenfaser besitzen.

Diese Beobachtungen ergeben das Princip des vorliegenden Verfahrens; denn thatsächlich schlägt sich aus einem stark sauren (am besten salzsauren) Gemisch der unter I. genannten Componenten unter geeigneten Bedingungen und Verhältnissen der Tetrazokörper innerhalb zwei bis acht Stunden quantitativ in der Form seiner entsprechenden Amidoazoverbindung innerhalb der Faser nieder, und zwar in einer so fein vertheilten und gleichmässigen Art, dass man von einem wirklichen Färbeprocess sprechen kann.

Zur Erzielung eines guten Resultates muss die als Färbeflotte dienende Mischung bei Anwendung von Tetrazoditolyl (aus Tolidinbase) ca. 10 Proc., Tetrazodiphenyl (aus Benzidinbase) ca. 20 Proc., Tetrazodianisol (aus Dianisidin) ca. 15 Proc., Tetrazoäthoxydiphenyl (aus Aethoxybenzidin) ca. 15 Proc. ihres Volumens an freier Salzsäure von 20° Bé. enthalten.

Das Mengenverhältniss des Tetrazokörpers zum α-Naphtylaminkörper kann in erheblichen Grenzen schwanken; man arbeitet am besten mit einem Ueberschuss an letzterem. Das Ausfärben geschieht bei gewöhnlicher Temperatur; die Zufuhr von Wärme ist überflüssig.

Benzidin liefert gelbrothe Töne, Tolidin blaurothe, Dianisidin und Aethoxybenzidin Bordeauxtöne.

Gemische der genannten Basen liefern entsprechend gelbere oder blauere Nuancen.

Die Gegenwart von Metallen während des Färbens ist sorgfältig zu vermeiden.

Das Verfahren möge an folgendem praktischen Beispiel erläutert werden:

Auf 100 kg rohes Baumwollgarn löst man zunächst 755 g reine Tolidinbase in 25 Liter kochendem Wasser, welchem 1 kg Salzsäure von 20° Bé. zugefügt ist; die klare, etwas abgekühlte Lösung giesst man in ein Gemisch von ca. 150 Liter kaltem Wasser und 30 kg Salzsäure von 20° Bé. und fügt langsam unter Umrühren eine Lösung von 520 g

96 proc. Natriumnitrit in 25 Liter kaltem Wasser hinzu; die Mischung soll nicht wärmer als 20° C. werden.

Sobald die Nitritlösung eingerührt ist, folgt sofort eine bereit gehaltene, auf 30 bis 35° C. abgekühlte Lösung von 3 kg α-Naphtylamin in 4 kg Salzsäure und 100 Liter kochendem Wasser. Nachdem diese Lösung zugesetzt ist, ist die Mischung schwach roth gefärbt und circa 20° warm; sie stellt die Färbeflotte dar. Man geht unverzüglich mit dem gut genetzten Garn ein und zieht so lange um, bis die Flotte wasserklar ist, bezw. bis die Reaction auf den Tetrazokörper verschwunden ist, bis also ein Streifen Filtrirpapier, zuerst in die Färbeflotte und dann in eine Sodalösung getaucht, sich nicht mehr roth färbt. Dies pflegt nach drei bis fünf Stunden der Fall zu sein. Das Garn, welches eine tief rothviolette Farbe angenommen hat, bleibt noch 24 bis 36 Stunden in der Flotte liegen. Dann wird bis zur neutralen Reaction gespült, 12 Stunden in kaltem Wasser liegen gelassen und schliesslich durch ein schwach alkalisches, kochendes Seifenbad genommen.

Die erzielte Färbung ist ein seifenechtes, blaustichiges Roth.

Bei Verwendung von Benzidinbase (an Stelle von Tolidinbase) sind 670 g und 60 kg Salzsäure, von Dianisidin 880 g, von Aethoxybenzidin 875 g und je 45 kg Salzsäure anzuwenden, ohne dass im Uebrigen an dem im Beispiel geschilderten Verfahren etwas geändert wird.

Die Seide verhält sich bei diesem Verfahren genau wie die Baumwolle; nur vollzieht sich der Färbeprocess etwas rascher. Eine hervorragende und wichtige Eigenschaft der auf diesem Wege erzielten Färbungen ist ihre überaus leichte Diazotirbarkeit; sie gehen beim Behandeln in einer sauren Nitritlösung und darauf folgendem Passiren eines Entwicklers in neue, überaus dunkle, echte, je nach Art des Entwicklers braune, blauschwarze bis tiefschwarze Färbungen über.

So giebt z. B. das nach obigem Beispiel gefärbte Garn, wenn man es statt durch ein Seifenbad durch eine saure Nitritlösung und dann durch eine schwach alkalische β-Naphtollösung nimmt, ein in jeder Beziehung echtes Roth-Schwarz. Nimmt man das diazotirte Garn nur durch alkalisches Wasser, so erhält man ein sehr echtes Gelbbraun.

Das in Vorstehendem geschilderte Verfahren eignet sich gleich gut für rohe Pflanzen- und Seidenfaser aller Art, lose, gesponnene und gewebte.

Patentanspruch: Verfahren zum Färben ungebeizter vegetabilischer Faser und Seide in einem Bade, darin bestehend, dass man als Färbebad ein stark saures Gemisch von α-Naphtylamin oder α-Amidonaphtol oder α-Amidonaphtoläther und Tetrazoverbindungen von Paradiaminen benutzt und so lange bei gewöhnlicher Temperatur ausfärbt, bis der gesammte Tetrazokörper in die entsprechende Amidoazoverbindung übergeführt und diese unlöslich und diazotirbar von der Faser aufgenommen ist.

Nr. 94174. Cl. 8. Verfahren zum Aetzen von Azofarben mittelst Zinnchlorür und Rhodanverbindungen.

Dr. Paul Wolf in Berlin.

Vom 4. October 1896.

Das Aetzen der auf der Faser entwickelten Azofarben scheiterte bisher daran, dass diese Farben sich gegen Reductionsmittel sehr beständig erwiesen und nur durch solche Mittel zerstört wurden, welche auch die Baumwollfaser angriffen, wie z. B. durch Aufdrucken von Zinnchlorür und Citronensäure und darauf folgendes Dämpfen. Bei der grossen Verbreitung, welche diese Farben, besonders das aus p-Nitranilin und β-Naphtol erhaltene Roth, in der Druckerei gefunden haben, ist es ein Bedürfniss, auch weisse und bunte Muster auf farbigem Grunde in dieser Weise herstellen zu können. Versuche, welche zu dem neuen Verfahren führten, haben nun gezeigt, dass es ohne Weiteres gelingt, ein reines Weiss bei vollkommen fester Faser zu erhalten, wenn man ein Gemenge von Zinnchlorür und Rhodanammonium oder anderen löslichen Rhodansalzen, wie Rhodankalium, -natrium, -baryum, -calcium oder -aluminium in molecularen Verhältnissen aufdruckt und kurze Zeit, etwa 20 Minuten, dämpft. Es genügt hierbei erstens eine weit geringere Menge Zinnchlorür und zweitens greifen die Rhodansalze die Faser nicht an.

Bisher wurde Rhodanzinn (Zinnrhodanür) für den Kattundruck entweder in gleicher Weise wie Zinnchlorür als Beize zum Fixiren von einigen Farbstoffen, wie z. B. von Kreuzbeerenextract, gebraucht, oder es wurde, da es Ferrisalze in farblose Ferrosalze umzuwandeln vermag, gewissen Druckfarben, besonders dem Alizarinroth, zugesetzt, um die reinen Farbentöne vor Trübung durch eisenhaltige Verunreinigungen zu schützen. Bei dem neuen Verfahren dagegen handelt es sich darum, durch Aufdruck eines Gemenges von Zinnchlorür und löslichem Rhodansalz die auf der Faser entwickelten Azofarben zu reduciren. Die Wirkung ist so zu erklären, dass das Zinnchlorür sich in der Farbe mit dem Rhodanammonium zu Zinnrhodanür umsetzt und dieses die unlöslichen Azofarben sehr leicht reducirt und dadurch das vortreffliche Weiss hervorruft.

Beispiele:

1. Klotzen mit 25 g β-Naphtol, 25 g Natronlauge von 40° Bé., 20 g Ricinusöl-Ammoniakseife im Liter.
2. Nach dem Klotzen und Trocknen passiren durch folgende Lösung: 700 g p-Nitranilin in 5 Liter heissem Wasser und 2100 g Salzsäure von 21° Bé. lösen, mit Eis auf 4° C. stellen und langsam zugeben: 380 g Natriumnitrit, in 2 Liter Wasser gelöst, eine viertel Stunde stehen lassen, dann zusetzen: 4800 g

essigsaures Natron in 15 Liter Wasser und auf 44 Liter stellen. Waschen und trocknen.

3. Bedrucken mit 3 kg Tragantschleim, 2700 g Zinnchlorür, 1800 g Rhodanammonium, 20 Minuten bei ein drittel Atmosphäre Druck dämpfen, durch 1 bis 2° Salzsäure hindurchnehmen, waschen und trocknen.

Um bunte Muster zu erhalten, fügt man zu der Weissätze solche Farbstoffe hinzu, welche durch sie nicht reducirt werden, z. B. für Gelb 100 g Tragantschleim, 90 g Zinnchlorür, 50 g Rhodanammonium, 40 g Aetzgelb auf Congo (Wacker u. Schmidt). Für Blau und Grün werden die entsprechenden Farbstoffe gewählt.

Ausser dem aus p-Nitranilin und β-Naphtol entwickelten Farbstoff lassen sich auf dieselbe Art noch diejenigen Farbstoffe gut ätzen, welche aus diazotirtem β-Naphtylamin, Dianisidin, para-Nitro-o-phenetidin einerseits und β-Naphtol andererseits erhalten werden; mässig gut und nur in hellen Nuancen diejenigen aus Tolidin und p-Nitro-o-toluidin.

Patentanspruch: Verfahren zum Aetzen von auf der Faser entwickelten Azofarben, darin bestehend, dass man auf die aus diazotirtem p-Nitranilin, β-Naphtylamin, Dianisidin oder p-Nitro-o-phenetidin einerseits und β-Naphtol andererseits entwickelten Farbstoffe eine Aetze aufdruckt, welche neben Zinnchlorür und einer geeigneten Verdickung eine Rhodanverbindung enthält, und nach dem Aufdruck kurze Zeit dämpft.

Nr. 94280. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von haltbaren Diazo- und Polyazosalzen der Naphtalindisulfosäuren.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. Els.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 81039 vom 8. März 1894.

Vom 26. Juli 1894.

Koenigs (Ber. **10**, 1532) hat zuerst unter Benutzung einer aromatischen Säure eine beständige Verbindung des Diazobenzols dargestellt, und dieses Princip ist auch bei dem Patente Nr. 81039 zur Herstellung beständiger Salze des Tetrazodiphenyls und Tetrazoditolyls zur Anwendung gelangt.

Diese haltbaren Salze des diazotirten Benzidins und Tolidins mit α- und β-Naphtalinsulfonsäure sollen in der Färberei und Druckerei bei der Darstellung der unlöslichen Azofarben auf der Faser zur Verwendung gelangen, und den Färber der Mühe des Diazotirens entheben; dem steht aber die allzu geringe Löslichkeit dieser Verbindungen störend im Wege.

Die Erfahrung auf dem Gebiete der Färberei der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser lehrt nämlich, dass das Diazofärbbad vortheilhaft

im Minimum eine Concentration von $^{1}/_{10}$ Mol. in Grammen diazotirtes Monoamin oder $^{1}/_{20}$ Mol. diazotirtes Diamin auf 1 Liter Flüssigkeit besitzen soll. Die meisten Fabrikanten verwenden der Sicherheit wegen noch stärkere Bäder. Das Diazofärbebad für Nitranilinroth z. B. enthält gewöhnlich pro Liter wenigstens 14 g diazotirtes Nitranilin, dasjenige für Benzidinbraun mindestens 9,2 g diazotirtes Benzidin, dasjenige für Tolidin mindestens 10,6 g diazotirtes Tolidin.

Enthalten Färbebäder weniger Diazosalz, so resultirt von Anfang an eine magere, unegale, viel zu helle Färbung, welche bei fortgesetzter Benutzung des Bades continuirlich abnimmt und bald ganz aufhört. Versuche mit den Salzen des Patentes Nr. 81039 ergeben nun, dass keiner der vier darin angegebenen Körper diese erwünschte Löslichkeit besitzt. Das löslichste unter ihnen ist Tetrazoditolyl-α-naphtalinsulfonsäure. Es enthält ca. 33 Proc. seines Gewichtes diazotirtes Tolidin und es müssten sich demnach 32 g davon im Liter Wasser lösen, um ein Tolidinbraunfärbebad zu bilden. Es gelingt nun kaum, 8 g davon in einem Liter in Lösung zu bringen. Will man in dieser gesättigten Lösung naphtolpräparirten Stoff färben, so resultirt eine hell braunviolette, ungleichmässige Färbung an Stelle des satten dunkelbraunen Tolidinbrauns.

Diesen Uebelständen soll durch die vorliegende Erfindung abgeholfen werden. Es ist nämlich gelungen, in den Naphtalindisulfosäuren solche Säuren zu finden, welche den mit ihnen verbundenen Diazo- und Polyazokörpern grosse Beständigkeit und reichliche Löslichkeit zugleich verschaffen und somit die Vorbedingungen zu einer ausgedehnten Anwendung bei der Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser erfüllen.

Sie werden in der Weise dargestellt, dass man zu dem fein gepulverten trockenen naphtalindisulfosauren Natron die äquivalente Menge eines Diazosulfats hinzufügt, das in möglichst concentrirter Lösung dargestellt wird, aus welcher überschüssige Säure mit Kreide entfernt wurde. Die Bildung des gewünschten Salzes erfolgt durch doppelte Umsetzung und ist daran zu erkennen, dass das erst dünnflüssige Gemisch beim Rühren nach einiger Zeit zu einem sehr dicken Brei erstarrt. Dieser Brei wird als Ganzes bei 35 bis 40° auf flachen offenen Gefässen oder im Vacuumschrank getrocknet und die getrocknete Masse gepulvert.

Zu dem beabsichtigten Zwecke braucht man keine reine Disulfosäure, sondern nur ein rohes Säuregemisch zu verwenden, das wie folgt dargestellt wird:

20 kg Naphtalin und 90 kg Schwefelsäuremonohydrat werden acht Stunden in einem emaillirten Kessel mit Rührwerk auf 160° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt in Wasser gegossen und mit Kalk neutralisirt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kalk durch Filtriren getrennt und das in Lösung befindliche Kalksalz der Naphtalindisulfo-

säure mit Soda in das Natronsalz übergeführt. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung des Natronsalzes wird eingedampft und pulverisirt.

Die haltbaren Salze der Naphtalindisulfosäuren und der Diazo- und Polyazokörper sind gelbe krystallinische Pulver, leicht löslich in Wasser, vor Sonnenlicht und Feuchtigkeit geschützt, unbegrenzt haltbar und aus warmem Wasser krystallisirbar. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie unter Aufblähen und Zersetzung und verglimmen schliesslich ohne Verpuffung.

Beispiele:

I. p-Nitrodiazobenzolnaphtalindisulfosäure.

280 kg p-Nitranilin werden mit einer Lösung von 150 kg Nitrit in 200 kg Wasser angeteigt und langsam in eine Mischung von 300 kg Schwefelsäure von 100 Proc. und 1000 kg Eis eingetragen.

Die erhaltene Diazolösung wird mit 80 kg Kreide abgestumpft und nach dem Filtriren zu 350 kg naphtalindisulfosaurem Natron zugefügt.

Das Gemisch wird nach einigem Rühren sehr dickflüssig; der erhaltene Brei wird schliesslich bei 35 bis 40° getrocknet und der Rückstand gepulvert.

II. Tetrazoditolylnaphtalindisulfosäure.

Ein gesiebtes Gemisch von 212 kg fein gepulvertem Tolidin in 225 kg Schwefelsäure und 500 kg Wasser wird durch 500 kg Eis kalt gehalten und mit einer Lösung von 150 kg Nitrit in 500 kg Wasser diazotirt.

Die erhaltene Diazolösung wird zu 350 kg naphtalindisulfosaurem Natron gegeben und das resultirende Gemisch im Vacuumschrank getrocknet.

III. Tetrazodianisolnaphtalindisulfosäure.

121 kg fein pulverisirtes Dianisidin, 100 kg Wasser, 120 kg Schwefelsäure von 100 Proc. und 500 kg Eis werden zur Diazotirung mit einer Lösung von 75 kg Nitrit in 100 kg Wasser versetzt, worauf 180 kg fein gepulvertes naphtalindisulfosaures Natron hinzugefügt werden; der resultirende dicke Brei wird im Vacuumschrank getrocknet.

IV. Diazoazotoluolnaphtalindisulfosäure.

226 kg o-Amidoazotoluol werden mit 110 kg Schwefelsäure von 100 Proc., 800 kg Wasser und Eis und 75 kg Nitrit diazotirt, zu 180 kg naphtalindisulfosaurem Natron hinzugefügt und der erhaltene dicke Brei im Vacuumschrank getrocknet.

Patentanspruch: Darstellung von für Färberei- und Druckereizwecke verwendbaren Producten, dadurch gekennzeichnet, dass man in weiterer Ausbildung des durch Patent Nr. 81039 geschützten Verfahrens durch doppelte Umsetzung der naphtalindisulfosauren Alkali-

salze und der Diazo- und Polyazosulfate haltbare Salze der Diazo- und Polyazobasen und der Naphtalindisulfosäuren erzeugt.

Nr. 94288. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Monoazofarbstoffe für Wolle aus diazotirten Amidonaphtolsulfosäuren.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 23. Mai 1896.

Die secundären Derivate des α-Naphtylamins vereinigen sich mit einfachen Diazokörpern der Naphtalinreihe, z. B. Diazonaphtalinsulfosäuren, zu orange bis rothen Farbstoffen, welche durch Säuren ihre Nuance in Violett verändern und daher keine Anwendung in der Färberei finden. Ein weiterer Umstand, der eine gewerbliche Verwendung jener Farbkörper hindert, ist ihre relativ geringe Lichtechtheit.

Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einführung einer Hydroxylgruppe in den Kern der zur Einwirkung gebrachten Diazonaphtalinsulfosäuren an bestimmter Stelle eine wesentliche Veränderung der oben genannten Azokörper bewirkt wird. Lässt man nämlich die Diazoderivate der Periamidonaphtolsulfosäuren auf secundäres α-Naphtylamin einwirken, so erhält man gegen Alkalien und Säuren unempfindliche violette Farbstoffe von hervorragender Lichtechtheit. Gut lösliche Combinationen erhält man, wenn man von den diazotirten Periamidonaphtoldisulfosäuren ausgeht, während bei Anwendung der Monosulfosäuren besonders waschechte Combinationen erzeugt werden. Peridiazonaphtolsulfosäuren, insbesondere die diazotirte Amidonaphtoldisulfosäure H, sind bereits zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt worden, jedoch sind die bisher daraus gewonnenen Combinationen von den hier beschriebenen durchaus verschieden und technisch werthlos.

Beispiel: 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H werden bei 10 bis 15° C. mit 7 kg Nitrit diazotirt. Hierauf trägt man eine ca. 60° C. warme Lösung des Chlorhydrats von 18 kg Monoäthyl-α-naphtylamin ein. Die Farbstoffbildung ist nach ca. 12 Stunden beendet. Es wird mit Soda neutralisirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle in saurem Bade violett.

Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man aus der $\beta_1 \alpha_2$- und $\alpha_2 \beta_3$-Disulfosäure des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols, oder wenn statt Monoäthylnaphtylamin die Monomethylbase verwendet wird. Analoge, gleichfalls violett färbende Combinationen werden aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure erhalten. Die freien Säuren dieser Farbstoffe sind schwerer löslich als diejenigen der disulfirten Farbstoffe, färben jedoch namentlich in essigsaurer Lösung trotzdem die animalische Faser vollkommen gleichmässig an und die so hergestellten Färbungen reiben ebenso wenig ab, wie solche von disulfirten Farbstoffen.

Die Färbeeigenschaften ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Product aus	Monomethyl-α-naphtylamin	Monoäthyl-α-naphtylamin
Periamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . .	violett	violett
Periamidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure . .	violett	violett
Periamidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure . .	blauviolett	blauviolett
Periamidonaphtol-α_2-monosulfosäure .	schwärzlichviolett	schwärzlichviolett
Periamidonaphtol-β_3-monosulfosäure .	rothviolett	rothviolett.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung Wolle echt violett färbender Monoazofarbstoffe durch Combination der Diazoderivate der Periamidonaphtolsulfosäuren mit Monoalkyl-α-naphtylamin.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung von Periamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-, -$\beta_1\alpha_2$-, -$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure und Periamidonaphtol-α_2- oder -β_3-monosulfosäure einerseits, Methyl- und Aethyl-α-naphtylamin andererseits.

Nr. 94410. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer dichlorirten Base aus Benzidin.

Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works in Manchester.

Vom 20. November 1896.

Die Disazofarbstoffe aus den bis jetzt bekannten und in der Technik benutzten Chlorderivaten des Benzidins haben die werthvolle Eigenschaft, die vegetabilische Faser direct anzufärben, vollständig eingebüsst.

Im Gegensatz hierzu ist es nun gelungen, ein dichlorirtes Substitutionsproduct des Benzidins darzustellen, welches noch ebenso gut ziehende directe Baumwollfarbstoffe liefert, wie die unchlorirte Base.

Der Eintritt des negativen Chlors, höchst wahrscheinlich in die Orthostellung zur Amidogruppe des Benzidins, hat den überraschenden technischen Effect ergeben, dass die Disazofarbstoffe mit Naphtylaminsulfosäuren viel blaustichiger und, was vor allem hervorzuheben ist, bedeutend säureechter sind als die entsprechenden Combinationen des Benzidins.

Während der im Handel unter dem Namen Congo bekannte Farbstoff aus Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Naphthionsäure die Baumwolle gelbroth anfärbt, erzeugt der entsprechende Farbstoff aus der dichlorirten Base blaurothe Töne, ganz in der Nuance des Benzopurpurins 10 B., aus Dianisidin und 2 Mol. Naphthionsäure. Bekanntlich gehört

Congo zu den säureunechtesten Farbstoffen, welche im Handel sind, seine Nuance wird schon durch die Kohlensäure der Luft gebräunt und durch selbst stark verdünnte Essigsäure vollständig geschwärzt. Die Nuance des entsprechenden Farbstoffes aus der dichlorirten Base dagegen wird selbst durch concentrirte Essigsäure kaum merklich verändert.

Zur Darstellung der dichlorirten Base wird das von Strakosch (Ber. **5**, 236) beschriebene Diacetbenzidin (Schmelzp. 315°) in saurer Lösung mittelst Chlorkalks oder anderer geeigneter unterchlorigsaurer Salze chlorirt; ein Verfahren, das zuerst von Bender (Ber. **19**, 2272) zur Chlorirung von Acetanilid etc. benutzt wurde. Im vorliegenden Falle gelingt es nicht, wie in den von Bender beschriebenen Beispielen, das intermediär sich bildende, in der acetylirten Amidogruppe chlorirte Product zu fassen. Dasselbe erleidet vermuthlich bei dem Arbeiten in stark mineralsaurer Lösung eine sofortige Umlagerung zu dem im Kern substituirten Körper. Ob neben der Dichlorirung noch eine Oxydation des Benzidins, etwa zu einem Benzidinoxyd, erfolgt, bleibt vorläufig unentschieden.

Beispiel: 26,8 kg Diacetbenzidin werden, um eine möglichst feine Suspension zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur in der ungefähr zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure (90 Proc.) gelöst und darauf in ungefähr 400 Liter Eiswasser eingerührt.

Durch Eiskühlung hält man zweckmässig die Temperatur möglichst nahe 0° und lässt unter fortgesetztem Rühren so viel einer 10 proc. Chlorkalk- oder unterchlorigsauren Natronlösung einfliessen, als erforderlich, um 4 Mol. wirksames Chlor zu entwickeln.

Zu Anfang der Reaction tritt intensive Grünfärbung ein, die im weiteren Verlauf wieder verschwindet, gegen Ende der Reaction ist der chlorirte Diacetkörper vollständig als krystallinischer, gelbweisser Niederschlag ausgeschieden; man wärmt zweckmässig auf 40° an und filtrirt.

Das chlorirte Diacetderivat ist äusserst schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; zur Verseifung kocht man es zweckmässig ungefähr drei Stunden mit der vierfachen Menge 20 proc. Salzsäure am Rückflusskühler, bis eine herausgenommene Probe in verdünnter Salzsäure vollständig löslich ist. Man verdünnt mit Wasser und fällt das salzsaure Salz durch Aussalzen, oder gewinnt die freie Base durch Uebersättigen der sauren Lösung mit Alkali.

Die freie Base ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Sie krystallisirt aus Benzol in warzenförmig gruppirten Nädelchen vom Schmelzp. 133°.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab folgende Zahlen:

Gefunden: I. 27,21 Proc.; II. 27,16 Proc.

Berechnet: Für Dichlorbenzidin 28,03 Proc., für Dichlorbenzidinoxyd 26,59 Proc.

In der folgenden Tabelle sind einige charakteristische unterscheidende Reactionen des salzsauren Benzidins und des salzsauren Salzes der chlorirten Base einander gegenübergestellt.

Einige Tropfen	färben salzsaures Benzidin	salzsaures Salz der chlorirten Base
Bromwasser	violettblau	grün
Eisenchlorid	blauviolett	tiefgrün
Chlorkalk	reinblau	reingrün
Kaliumbichromat	schmutziggrün	blaugrün

Die chlorirte Base soll zur Darstellung von säureechten Baumwollfarbstoffen benutzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer dichlorirten Base aus Benzidin, darin bestehend, dass man auf Diacetbenzidin (Schmelzp. 315°) in saurer Suspension unterchlorigsaure Salze einwirken lässt und die entstehende Dichlordiacetylverbindung nach bekannten Methoden verseift.

Nr. 94495. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen aromatischer Diazokörper.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 4. Juni 1896.

Während die diazotirten Amidoazo- und Diamidoazokörper im Stande sind, mit Chlorzink krystallisirfähige Doppelsalze zu liefern, gelingt dies bei den einfachen oder substituirten Aminen, z. B. p-Nitranilin, nicht; ihre Diazokörper geben mit Zinkchlorid keine isolirbaren Doppelsalze.

Bei Verwendung von Zinnchlorid gelingt es zwar, krystallinische Verbindungen zu erhalten, diese sind aber nur durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses an Salzsäure zur Abscheidung zu bringen. P. Gries beschreibt in den Ber. 18 (1885), 965 die Herstellung und Eigenschaften der Zinnchloridverbindung des Diazobenzols.

Die dem Nitranilin entsprechende Zinnverbindung lässt sich in ähnlicher Weise herstellen, giebt aber wegen des hohen Zinngehalts ein sehr gelbstichiges Roth und ist daher für Färberei- und Druckereizwecke unbrauchbar und werthlos.

Es wurde nun gefunden, dass man praktisch verwendbare, sehr haltbare Doppelverbindungen in fester Form erhält, wenn man einen Theil des Zinns durch ein der Nuance nicht schädliches Metall, z. B. Zink, ersetzt und die Fällung der Doppelverbindung aus neutraler oder bloss schwach saurer Lösung vornimmt. Man kann zu diesem Zweck die Lösung des Diazokörpers mit dem sauren Salze des einen Metalles mischen und hierauf die berechnete Menge des zweiten Metalles in

Form von Hydroxyd, Carbonat oder metallsaurem Alkali zufügen, oder man fügt Zinn und Zink als saure Salze zu und stumpft dann den Säureüberschuss durch ein geeignetes Alkali (Kreide, kohlensaure Magnesia, Natriumbicarbonat) ab. In dem Maasse, als sich hierbei der Säuregehalt der Lösung verringert, scheidet sich eine Doppelverbindung des Diazokörpers mit den beiden Metallen aus, welche abfiltrirt und eventuell durch Zusatz von Säure oder sauren Salzen leichter löslich gemacht werden kann. Die so erhaltenen Doppelverbindungen sind nicht nur für sich sehr haltbar, sondern zeichnen sich vor Allem durch die gute Haltbarkeit der mit denselben bereiteten Druckfarben aus, welche selbst nach 24 stündigem Stehen noch nicht schäumen und daher ein Aufbewahren und Fortbenutzen der Druckfarben gestatten, was bisher bei den „Eisfarben“ nicht möglich war. Während diese gute Haltbarkeit dem Zinngehalt zuzuschreiben ist, erzielt man durch die Verwendung des Zinkzusatzes, dass die Nuance nicht ins Orange geht, sondern ein schönes, sattes, blaustichiges Roth, wie es dem Diazokörper entspricht, ergiebt, wenn man die Doppelverbindung des Nitranilins in Betracht zieht. Dieselbe Rolle wie Zink können hierbei auch Thonerdesalze spielen.

Beispiel: 140 g p-Nitranilin werden in möglichst concentrirter Lösung diazotirt mit 75 g Natriumnitrit, 220 ccm Salzsäure (22° B.) und können gefällt werden

a) mit 112 ccm Zinntetrachlorid (50° B.) durch Einrühren von 125 g Zinncarbonat;

b) mit 95 g Zinksulfat durch Zusatz einer concentrirten Lösung von 70 g zinnsaurem Natron;

c) mit 112 ccm Zinntetrachlorid und 95 g Zinksulfat oder der äquivalenten Menge Chlorzink und Einrühren von 88 g Natriumbicarbonat oder einer entsprechenden Menge Kreide bezw. kohlensaurer Magnesia;

d) mit 112 ccm Zinnchlorid (50° B.) und folgendes Einrühren von 750 g Thonerdehydrat (7 proc.).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung haltbarer Doppelverbindungen aromatischer Diazokörper, darin bestehend, dass man die letzteren mit Zinnsalzen unter Zusatz von Zink- bezw. Thonerdesalzen und unter Abstumpfung des Säureüberschusses aus neutraler oder schwach saurer Lösung fällt.

Nr. 94632. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Hydrazonnaphtolsulfosäuren.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 7. April 1897.

Werden die diazotirten Amidonaphtole mittelst Sulfiten oder Zinnchlorür reducirt, so gehen dieselben in normaler Weise in wohl charak-

terisirte Hydrazinnaphtole über. Diese letzteren besitzen jedoch nicht mehr die Fähigkeit der entsprechenden Amidonaphtole, sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu combiniren, sondern erleiden unter dem Einfluss von Diazokörpern eine tiefgreifende Zersetzung und sind daher für die Technik der Azofarbstoffe werthlos.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass die Condensationsproducte der Hydrazinnaphtole mit Aldehyden und Ketonen — die im Nachstehenden als Hydrazonnaphtole bezeichnet werden — mit Diazokörpern, Tetrazokörpern und sogenannten Zwischenproducten unter den üblichen Bedingungen leicht in Reaction treten und dabei zu einer neuen eigenartigen Classe von violetten, blauen, grauen, schwarzen und dunkelgrünen Farbstoffen führen. Je nach dem zur Hydrazonbildung verwendeten Aldehyd- oder Ketonderivat zeigen sich auch Abweichungen in der Nuance der daraus erhaltenen Farbstoffe; besonders macht sich der Eintritt einer Nitro-, Amido- oder Chlorgruppe in die Parastellung der Benzylidenderivate durch eine erhebliche Verschiebung der Nuance nach Blau und Grün hin bemerkbar.

Bis jetzt haben sich die Hydrazone aus der $\alpha_1\alpha_4$-Hydrazinnaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und der $\alpha_1\alpha_3$-Hydrazinnaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure als besonders werthvolle Componenten erwiesen.

Beispiele zur Erläuterung des Verfahrens:

A. Hydrazinnaphtolsulfosäuren.

Beispiel I.

31,9 Thle. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden, wie üblich, mit 7 Thln. Natriumnitrit und der nöthigen Menge einer Säure diazotirt; das erhaltene Gemenge wird in eine abgekühlte concentrirte Lösung von Natriumsulfit — die aus 70 Thln. Bisulfit durch Neutralisation mittelst Natronlauge biz zur schwach alkalischen Reaction erhalten wurde — eingetragen.

Nach mehrstündigem Stehen wird die dunkel braunrothe Lösung mit Essigsäure angesäuert, mit 7 Thln. Zinkstaub in der Kälte behandelt, bis sie eine hellgelbe Färbung angenommen hat, und das Filtrat alsdann mit 10 Thln. Salzsäure während kurzer Zeit aufgekocht. Das saure Natriumsalz der Hydrazinsäure scheidet sich in fast theoretischer Menge als schwach grau gefärbte, in Nadeln krystallisirende Masse ab; in heissem Wasser ist es unter geringer Zersetzung schwer löslich. Durch Neutralisation des sauren Salzes mit Soda, zweckmässig unter Zusatz von Alkalisulfit, erhält man das neutrale Natriumsalz, das durch Kochsalz in zu Warzen vereinigten Nädelchen abgeschieden wird.

Die wässerige Lösung des Natriumsalzes färbt sich an der Luft unter Stickstoffentwickelung allmälig dunkel. Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, Bichromat u. s. w., zur wässerigen Auflösung verursacht stürmische Gasentwickelung.

Bei genügender Concentration ist die Lösung des neutralen Salzes durch Essigsäure fällbar. Das neutrale Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in viereckigen Tafeln.

Beispiel II.

Die Diazonaphtoldisulfosäure aus 31,9 Thln. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure wird zu einer auf 0^0 abgekühlten Natriumsulfitlösung auf 70 Thln. Bisulfitlauge — entsprechend $2^1/_4$ Mol. — gegeben. Nach einigem Stehen wird die tief blauviolett gefärbte Lösung mit ca. 1 Thl. Essigsäure angesäuert — wobei ein Umschlag in Rothviolett eintritt —, mit 6 Thln. Zinkstaub entfärbt und alsdann mit 10 Thln. Salzsäure in der Siedehitze zersetzt. Die Hydrazinsäure scheidet sich als Krystallmasse sofort und in beinahe quantitativer Ausbeute ab. In ihren Eigenschaften zeigt die Säure grosse Uebereinstimmung mit der in Beispiel I. beschriebenen. Statt Bisulfit kann zur Hydrazinirung auch eine salzsaure Zinnchlorürlösung verwendet werden.

B. Hydrazonnaphtole.

Die Hydrazone werden in der Weise dargestellt, dass man bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme die Componenten — Hydrazinnaphtol und Aldehyd oder Keton — in wässeriger Lösung oder Suspension unter Vermeidung alkalischer Reaction zusammenbringt und längere Zeit, eventuell unter Erwärmen auf 30 bis 60^0, rührt, bis durch Salzsäure keine Fällung mehr eintritt bezw. die Fällung leicht wasserlöslich ist.

1. Die Hydrazone der Hydrazinnaphtoldisulfosäuren ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_3\beta_2\beta_4$), von denen eine grössere Anzahl am Schlusse namentlich aufgeführt sind, zeigen grosse Uebereinstimmung.

2. Sie besitzen im Allgemeinen im trockenen Zustande und in Lösung eine schwach gelbe oder gelbbraune Farbe, die Nitro- und Amidoderivate zeigen eine sattere bis dunkelrothe Färbung. Die Natriumsalze werden von Wasser leicht aufgenommen, durch Schwerlöslichkeit zeichnen sich nur die Chlorbenzylidenderivate aus. In wässeriger Lösung erleiden die Hydrazonnaphtole durch Kochen und schon bei längerem Stehen an der Luft eine allmälige Zersetzung.

Zur Bereitung des Benzylidenhydrazons verfährt man z. B. wie folgt:

35,6 Thle. Hydrazinnaphtoldisulfosäure werden mit 12 Thln. Natronlauge von 40^0 B. und 100 Thln. Wasser zur Lösung gebracht und alsdann 10,6 Thle. Benzaldehyd eingerührt. Die dunkelbraune Farbe der Lösung schlägt fast momentan in eine gelbgrüne um. Nach einiger Zeit erwärmt man auf 50 bis 60^0 und lässt 200 Thle. einer gesättigten, ebenfalls erwärmten Kochsalzlösung einlaufen. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei von Plättchen und Nadeln; man filtrirt ab, presst und trocknet.

Man erhält das Benzylidenhydrazon auf diese Weise als ein goldgelbes, in Wasser mit gelblicher Farbe leicht lösliches Krystallpulver.

In analoger Weise werden die im Nachstehenden aufgeführten Hydrazonnaphtoldisulfosäuren gewonnen:

m-Nitrobenzylidenhydrazone.	verfilzte Nadeln	braunes Pulver
p-Nitrobenzylidenhydrazone .	undeutliche Krystalle	rothes Pulver
o-Chlorbenzylidenhydrazone .	lange Nadeln	gelbgrünes Pulver
p-Chlorbenzylidenhydrazone .	lange Nadeln	gelbes Pulver
Dichlorbenzylidenhydrazone .	lange Nadeln	rothbraunes Pulver
Oxybenzylidenhydrazone . .	Spiesse oder Nadeln	hellgelbes Pulver
Alkyloxybenzylidenhydrazone	fächerförmig gruppirte Nadeln	gelbes Pulver
Amidobenzylidenhydrazone .	undeutliche Krystalle	dunkelbraunes Pulver
Sulfobenzylidenhydrazone . .	Nadeln oder Blättchen	graugelbes Pulver
Acetonhydrazone	Nadeln oder Spiesse	graues Pulver
Acetessigesterhydrazone . .	feine Nadeln	graues Pulver
Lävulinsäurehydrazone . . .	lange dünne Nadeln	graues Pulver
Methylenhydrazone	nicht abscheidbar	gelbe Lösung
Acetophenonhydrazone . . .	verfilzte Nadeln	gelbes Pulver

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Hydrazonnaphtolsulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, dass Diazonaphtolsulfosäuren durch Behandlung mittelst Reductionsmitteln in Hydrazinnaphtole und die letzteren durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen in die entsprechenden Hydrazonnaphtole übergeführt werden.
2. Als besondere Ausführungsform des unter Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung:
   a) der folgenden Hydrazinnaphtolderivate:
      $\alpha_1\alpha_4$-Hydrazinnaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,
      $\alpha_1\alpha_3$-Hydrazinnaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure;
   b) der folgenden Aldehyde und Ketone:
      Benzaldehyd, dessen Nitro-, Amido-, Chlor-, Oxy-, Alkyloxy- und Sulfoderivate, Formaldehyd, Acetophenon, Aceton und Substitutionsproducte, wie Acetessigester und Lävulinsäure.

Nr. 94634. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen aus Carbonyl-m-diamidosalicylsäure.

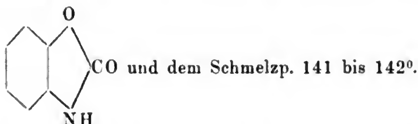
Geo H. Weiss in Charlottenburg.

Vom 4. März 1896.

Nach den Untersuchungen von v. Kostanecki ist die Fähigkeit eines Farbstoffes, auf Beizen zu ziehen, an die Anwesenheit einer beizenziehenden Componente in dem betreffenden Farbstoff geknüpft. Als solche sind alle aromatischen Verbindungen zu betrachten, welche zwei Hydroxyl- oder eine Hydroxyl- und eine salzbildende Gruppe zu einander in Orthostellung enthalten. Im weiteren Sinne können auch diejenigen Farbstoffe als beizenziehend gelten, die nur eine oder zwei salzbildende Gruppen und zwar Carboxylgruppen im Molecül enthalten.

Farbstoffe dieser beiden Gruppen finden sich beschrieben in den Patentschriften Nr. 51504, 55649 und 58271 und deren Zusätzen.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch die in Orthostellung zur Carboxylgruppe ringförmig gebundene Carbonylgruppe in hervorragendem Maasse die Eigenschaft besitzt, mit Metallsalzen intensiv gefärbte und echte Lacke zu bilden. Bisher sind Körper dieser Classe noch nicht zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet worden. Wie Chetmicki (Ber. 20, 177) gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Phosgen auf o-Amidophenol das o-Oxycarbonyl oder Carbonylamidophenol von der Constitution



Der Körper ist als Keton durch die Eigenschaft gekennzeichnet, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon zu bilden.

Ein Derivat dieses Körpers ist die Carbonyl-m-diamidosalicylsäure, die sich aus der Amidonitrosalicylsäure von Babcock (Ber. 12, 1345) vom Schmelzp. 220° durch Einwirkung von Phosgen und nachfolgende Reduction erhalten lässt.

Die Diazoverbindung dieser Amidocarbonsäure vereinigt sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen, die auf chromgebeizter Wolle ziehen. Durch Paarung mit α-Naphtylamin, Weiterdiazotiren und Kuppeln mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren erhält man insbesondere werthvolle schwarze Farbstoffe.

Beispiel:

Farbstoff aus Carbonyl-m-diamidosalicylsäure + α-Naphtylamin + R-Salz.

19,4 Thle. Carbonyl-m-diamidosalicylsäure werden in 500 Thln. Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz von 12 Thln. Natronlauge von 33 Proc. in Lösung gebracht. In dieser braun gefärbten Lösung werden 7 Thle. Nitrit gelöst. Die auf + 5° abgekühlte Mischung lässt man dann langsam einfliessen in eine mit Eis gekühlte Mischung von 40 Thln. Salzsäure von 20° B. und 500 Thln. Wasser. Hierbei geht die zuerst ausgeschiedene Amidocarbonsäure allmälig wieder in Lösung und es entsteht eine klare Lösung der Diazoverbindung. Nach beendeter Diazotirung fügt man unter gutem Rühren eine Lösung von 18 Thln. salzsaurem α-Naphtylamin in ca. 1000 Thln. Wasser hinzu, wobei sich die sofort gebildete Amidoazoverbindung in prächtig blauvioletten Krystallnädelchen abscheidet. Auf Zusatz von essigsaurem Natron ist die Reaction nach circa sechsstündigem Rühren beendigt. Der Niederschlag wird durch Filtriren von der Lauge getrennt und

nach dem Pressen mit der berechneten Menge Natronlauge in circa 1000 Thln. Wasser in Lösung gebracht. Die rothgelbe Lösung wird mit 7 Thln. Nitrit, gelöst in Wasser, versetzt und langsam einlaufen gelassen in 50 Thle. Salzsäure von 22° B., die mit Eis gekühlt werden. Die zweckmässigste Temperatur bei dieser zweiten Diazotirung ist ca. 15°. Zuerst scheidet sich das salzsaure Salz der Amidoazoverbindung in den charakteristischen blauvioletten Nädelchen ab, das aber bald in die braun gefärbte Diazoverbindung übergeht. Nach circa vierstündigem Rühren bei der angegebenen Temperatur ist die Diazotirung beendet. Man lässt dann die Diazoverbindung unter beständigem Rühren einlaufen in eine mit Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 35 Thln. β-naphtoldisulfosaurem Natron R. Der Farbstoff bildet sich sofort. Nach mehrstündigem Rühren wird derselbe, wie üblich, durch Aussalzen und Pressen gewonnen. Er färbt auf chromgebeizter Wolle ein intensives und echtes Blauschwarz. Ersetzt man in obigem Beispiel die β-Naphtoldisulfosäure R durch die äquivalente Menge β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer oder α-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther, so erhält man Farbstoffe von ähnlichem Charakter. Tief dunkelschwarze Farbstoffe erhält man bei Verwendung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure G oder Amidonaphtolmonosulfosäure G.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung schwarzer beizenziehender secundärer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Carbonyl-m-diamidosalicylsäure, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der Carbonyl-m-diamidosalicylsäure mit α-Naphtylamin verbindet und die so erhaltene Amidoazoverbindung nach erfolgter Diazotirung mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt.
2. Als besondere Ausführungsformen des zu 1. geschützten Verfahrens die Darstellung folgender Farbstoffcombinationen:

Carbonyl-m-diamido-salicylsäure + α-Naphtylamin	+ β-Naphtoldisulfosäure R,
	+ β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer,
	+ α-Naphtolmonosulfosäure Nevile-Winther,
	+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure G,
	+ Amidonaphtolmonosulfosäure G.

Nr. 94635. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure.

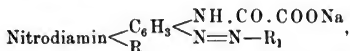
Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

Zusatz zum Patente Nr. 86791 vom 1. September 1894.

Vom 31. März 1897.

Bisher sind Farbstoffe, die mit Hülfe von m-Mononitrobenzidin bezw. m-Mononitrotolidin (Ber. 23, 794) dargestellt wurden, hauptsäch-

lich für Wolle als brauchbar befunden worden, da durch die Einführung der Nitrogruppe in das Benzidin bezw. Tolidin die Affinität zur Baumwollfaser der aus diesen Producten erhaltenen Disazofarbstoffe erheblich abnimmt. Im Verfolg der Arbeiten mit Phenylen- und Toluylenoxaminsäure hat sich nun herausgestellt, dass die Affinität zur Baumwollfaser der aus m-Mononitrobenzidin und m-Mononitrotolidin erhältlichen Farbstoffe wieder erheblich zunimmt, wenn man die Nitrobasen zunächst mit 1 Mol. m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure vereinigt und den so erhaltenen gemischten Disazokörper nach dem Weiterdiazotiren mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt. Es entstehen so Farbstoffe der allgemeinen Formel:



$$\text{Nitrodiamin}<^{C_6H_3<^{NH.CO.COONa}_{N=N-R_1}}_{R},$$

in welcher R eine Amido-, Phenol- oder Amidophenolsulfosäure, R_1 ein Amin, Phenol, Amidophenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäure bedeutet; R und R_1 können gleich oder verschieden sein.

Diejenigen Farbstoffe, in denen $R = R_1$ ist, lassen sich auch in der Weise darstellen, dass das Nitrodiamin zunächst mit 1 Mol. Oxaminsäure gebunden, das Zwischenproduct weiter diazotirt und dann mit 2 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gekuppelt wird.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen gegenüber den nicht nitrirten, gleichconstruirten Farbstoffen noch erheblich erhöhte Licht- und Waschechtheit; sie lassen sich ferner auf Wolle direct und auch auf mit Chrom vorgebeizter Wolle fixiren; besonders sind letztere Färbungen wegen ihrer ganz hervorragenden Walkechtheit werthvoll. Einige der Farbstoffe zeigen die technisch werthvolle Eigenschaft, Gewebe aus Wolle und Baumwolle mit fast gleicher Nuance und Stärke anzufärben, so dass sie sich als Halbwollfarbstoffe verwenden lassen. Diejenigen dieser Halbwollfarbstoffe, welche noch diazotirbare Amidogruppen enthalten, gestatten eine Weiterdiazotirung auf der Faser, und es entstehen so Halbwollfärbungen von guter Gleichmässigkeit und hoher Wasch- und Lichtechtheit.

Auch bei diesen Farbstoffen kann durch Verseifen der Oxalsäurerest entfernt werden.

Beispiele zur Erläuterung des Verfahrens.

I. Farbstoff aus 1 Mol. Mononitrobenzidin, 1 Mol. m-Phenylenoxaminsäure, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure und einem weiteren Molecül derselben Naphtolsulfosäure.

70 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. m-Mononitrobenzidin, 1 Mol. m-Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure ent-

steht, werden in ca. 2000 Liter Wasser gelöst oder in weniger Wasser gut vertheilt und unter Kühlung in bekannter Weise mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) diazotirt. Die nach längerem Rühren fertig gebildete Diazoverbindung fügt man zu einer gekühlten Lösung von 24,6 kg α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron und ca. 30 kg calcinirter Soda in ungefähr 200 Liter Wasser. Nach längerem Rühren bleibt der Farbstoff bis zum folgenden Tage stehen, wird dann auf 40 bis 50° C. erwärmt, noch einige Stunden stehen gelassen und schliesslich in der üblichen Weise durch Aussalzen, Filtriren, Auswaschen, Pressen und Trocknen gewonnen.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blaustichig roth, Wolle direct oder mit Chrom vorgebeizt roth.

Da hier $R = R_1$ ist, kann die Darstellung des Farbstoffes auch in folgender Weise geschehen:

23 kg m-Mononitrobenzidin werden in bekannter Weise mit 50 kg Salzsäure (20° B.) und 14 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt und mit 18 kg m-Phenylenoxaminsäure, die mit 18 kg calcinirter Soda in 500 Liter Wasser gelöst sind, gebunden. Das sich sofort bildende braune, sich ausscheidende Zwischenproduct wird nach halbstündigem Rühren unter Kühlung weiter diazotirt mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.). Nach mehrstündigem Rühren, während welcher Zeit für weitere Kühlung gesorgt wird, lässt man die fertig gebildete Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 49,2 kg $\alpha_1\alpha_2$-naphtolsulfosaurem Natron und 60 kg Soda in ca. 400 Liter Wasser fliessen. Die weitere Verarbeitung erfolgt, wie bereits angegeben.

II. Farbstoff aus 1 Mol. m-Mononitrotolidin, 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure und 2 Mol. p-Amidonaphtolsulfosäure.

25,7 kg m-Mononitrotolidin werden in bekannter Weise mit 14 kg Nitrit und 60 kg Salzsäure (20° B.) tetrazotirt und mit 19,4 kg m-Toluylenoxaminsäure, die mit 20 kg calcinirter Soda in ca. 500 Liter Wasser gelöst wurde, gebunden. Das sich ausscheidende braune Zwischenproduct wird nach halbstündigem Rühren mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) weiter diazotirt und nach mehrstündigem, unter Eiskühlung fortgesetztem Rühren mit einer Lösung von 48 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure und 60 kg Soda in ca. 800 Liter Wasser vereinigt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle grau, chromgebeizte und ungebeizte Wolle braun, Halbwolle in guter Gleichmässigkeit beider Faserarten dunkelbraun. Der Farbstoff lässt sich auf der Faser weiter diazotiren und entwickeln.

Die bisher nach diesem Verfahren hergestellten Farbstoffe sind behufs Charakterisirung nachstehend übersichtlich zusammengestellt:

Diamin:	1. Componente:	2. Componente:	3. Componente:	Färbt ungebeizte Baumwolle:	Färbt ungebeizte Wolle:	Färbt chromirte Wolle:	Färbt Halbwolle:	Faserkuppelung mit β-Naphtol:
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	grau	braun	braun	braun	blauschwarz
m-Mononitrotolidin	m-Phenylenoxaminsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	rothstichig grauschwarz	braun	braun	braun	blauschwarz (rothstichig)
m-Mononitrobenzidin	m-Toluylenoxaminsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	rothstichig grau	braun	braun	braun	blauschwarz (rothstichig)
m-Mononitrotolidin	m-Toluylenoxaminsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	grau	braun	braun	braun	blauschwarz
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blaustichig roth	roth	roth	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	β-Naphtolmonosulfosäure F	β-Naphtolmonosulfosäure F	roth	roth	roth	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	β-Naphtoldisulfosäure R	β-Naphtoldisulfosäure R	rothviolett	blaustichig roth	blaustichig roth	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	blauroth	roth	roth	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	Chromotropsäure	Chromotropsäure	braunroth	gelbbraun	gelbbraun	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	Naphthionsäure	Naphthionsäure	blau	blaustichig roth	graublau	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	Resorcin	Resorcin	braunroth	gelbbraun	braun	—	—
m-Mononitrobenzidin	m-Phenylenoxaminsäure	$\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtalinsulfosäure	$\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtalinsulfosäure	rothbraun	braun	braun	—	grauschwarz (rothstichig)

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 86791 zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure, darin bestehend, dass man anstatt der dort angegebenen Farbstoffe aus 1 Mol. Diamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin), 1 Mol. m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure hier die Farbstoffe aus 1 Mol. m-Mononitrobenzidin oder m-Mononitrotolidin, 1 Mol. m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure weiter diazotirt und mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt.
2. Abänderung in dem Verfahren desselben Patentes Nr. 86791, darin bestehend, dass man anstatt der fertigen Farbstoffe aus 1 Mol. Diamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin), 1 Mol. m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure weiter zu diazotiren, hier die Zwischenproducte, welche aus 1 Mol. m-Mononitrobenzidin bezw. m-Mononitrotolidin und 1 Mol. m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure entstehen, weiter diazotirt und mit 2 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt.
3. Die specielle Ausführungsform der nach Anspruch 2. entstehenden Farbstoffe unter Verwendung nachstehender Kuppelungscomponenten: γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, Naphthionsäure, $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtalinsulfosäure, Resorcin.

Nr. 94735. Cl. 8. Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe aus Dialkyldiparadiamidoazobenzolen auf der Faser.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

Zusatz zum Patente Nr. 92753 vom 9. Januar 1896.

Vom 23. Juni 1896.

Wenn man an Stelle der im Hauptpatent angewendeten Triamidoazobenzole die asymmetrisch mono- oder dialkylirten p-p-Diamidoazobenzole verwendet, so erhält man, wie im Hauptpatent, schwarze Azofarbstoffe.

Während das nicht alkylirte p-p-Diamidoazobenzol in Säuren fast unlöslich ist, sind die asymmetrisch mono- oder dialkylirten Diamidoazobenzole wie die Triamidoazobenzole in Säuren leicht löslich. Diese Löslichkeit ermöglicht eine glatte Diazotirung, wodurch dem Diamidoazobenzol gegenüber ein technisch neues Resultat erreicht wird.

Man erhält auf der mit β-Naphtolnatrium grundirten Baumwollfaser violettschwarze bis tiefschwarze Farben, welche an Tiefe der

Nuance hinter den aus der Tetrazoverbindung aus Diamidoazobenzol hergestellten nicht zurückstehen, zum Theil sogar bedeutend blaustichiger sind. Es ist dies überraschend, da die Farben natürlich nur 1 Mol. Naphtol enthalten, während der Farbstoff aus Diamidoazobenzol zwei Naphtolreste im Molecül besitzt.

Die neuen Farbstoffe zeichnen sich durch Licht-, Säure- und Seifenechtheit aus.

Besonders werthvoll sind die Farbstoffe, welche mit Hülfe der Diazoverbindungen von unsymmetrischen Dimethyl- und Diäthyl-diparadiamidoazobenzolen erhalten werden. Diese Basen lassen sich entweder nach dem von Meldola (Ber. 17, 526) angegebenen Verfahren durch Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol und Dimethylanilin (bezw. Diäthylanilin) und Reduction mit Schwefelammonium, oder durch Kuppelung von p-Diazoacetanilid mit diesen Basen und nachherige Abspaltung der Acetylgruppe erhalten.

Diese unsymmetrischen Dialkyldiamidoazobenzole wurden bisher technisch zur Herstellung von Azofarbstoffen nicht benutzt. Da Meldola (a. a. O.) den ausserhalb der Faser hergestellten Azofarbstoff aus der dimethylirten Base und β-Naphtol als ein in alkoholischer Kalilauge mit rother Farbe lösliches Product beschreibt, dessen Farbe durch Säuren in Blau umschlägt, war es überraschend, dass beim Druck auf der Faser ein Schwarz entsteht, welches säure- und seifenecht ist.

Das Verfahren zur Erzeugung dieser schwarzen Farben ist das auch für die anderen Eisfarben gebräuchliche. Der Stoff wird mit β-Naphtolnatrium geflatscht, gut getrocknet und mit der entsprechend verdickten und mit essigsaurem Natron versetzten Diazolösung bedruckt. Die Haltbarkeit der Diazolösung kann durch Zusatz von Oxalsäure beträchtlich erhöht werden.

Beispiel: Der Stoff wird geflatscht mit 32 g Naphtolnatrium in 1 Liter.

Druckfarbe:

240 g Dimethyldiamidoazobenzol
500 g Salzsäure von 21° B.
4500 g Wasser
} auf 0° abgekühlt;

dazu langsam einlaufen lassen:

700 ccm Natriumnitrit-Lösung (100 g im Liter);

dazu kommen:

600 g krystallisirtes Natriumacetat und 240 g Oxalsäure.

Das Ganze wird mit 600 g essigsaurer Stärkeverdickung gemischt. Nach dem Druck wird gut gespült und geseift.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Azofarbstoffen auf der Faser durch Ersatz der Triamidoazobenzole des Patentes Nr. 92753 durch die unsymmetrischen Dimethyl- und Diäthyl-p-p-Diamidoazobenzole.

Nr. 95060. Cl. 12. Darstellung von Oxaminsäuren der Benzidinreihe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 17. November 1896.

Von in der Amidogruppe substituirten Basen der Benzidinreihe, die noch eine freie Amidogruppe enthalten, ist bisher nur das Monoacetylbenzidin (Ann. d. Chem. **207**, 332) und das Monobenzoylbenzidin bezw. -tolidin (Patentschrift Nr. 60332, Cl. 22) bekannt geworden. Das Monoacetylbenzidin hat indess bis jetzt in der Technik noch keine Verwendung gefunden, weil es nach der von seinen Entdeckern, Schmidt und Schultz, angegebenen Methode nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann. Aehnlich verhält es sich mit den Monobenzoylproducten. Bei der a. a. O. beschriebenen Acetylirung des Benzidins entsteht fast ausschliesslich Diacetylverbindung, und nur die Mutterlaugen enthalten geringe Mengen des Monoacetylderivates.

Wir haben nun einen neuen Weg aufgefunden, auf dem es leicht gelingt, nur in einer Amidogruppe durch Säurereste substituirte Basen der Benzidinreihe einheitlich und in fast quantitativer Ausbeute herzustellen. Das Verfahren besteht darin, dass die p-Diamine der Diphenylreihe mit Oxalsäure bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels erhitzt werden.

Oxaminsäuren, die von Diaminen deriviren, sind bisher in der Literatur mehrfach beschrieben worden; so erhielt Klusemann (Ber. **7**, 1261) die m-Phenylenoxaminsäure durch Erhitzen von m-Phenylendiamin und Oxalsäure in wässeriger Lösung, und nach Griess (Ber. **18**, 2409, Anm.) wird die entsprechende p-Phenylenoxaminsäure aus Oxalsäure und salzsaurem p-Phenylendiamin erhalten. In diesen Fällen handelt es sich indess nur um solche Diamine, bei denen die beiden Amidogruppen sich in demselben Kern befinden. Oxaminsäuren aus Diaminen, die die Amidogruppen in verschiedenen Kernen enthalten, sind bisher nicht bekannt geworden.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Basen der Diphenylreihe liegt überhaupt nur eine einzige Mittheilung vor. Danach erhielt Borodin (Jahresber. 1860, S. 356) durch Erhitzen von oxalsaurem Benzidin auf 200 bis 210° ausschliesslich Oxalylbenzidin, eine Verbindung, die keine freie Amidogruppe mehr enthält und für die Technik von keinerlei Bedeutung geworden ist.

Es ist uns nun gelungen, die Reaction zwischen Oxalsäure und Benzidin bezw. seinen Analogen in sehr einfacher Weise so zu leiten, dass nur eine Amidogruppe angegriffen wird und wir so in glatter Weise zu den bislang noch nicht bekannten, eine freie Amidogruppe enthaltenden Oxaminsäuren der Benzidinreihe gelangen.

Zur Herstellung dieser neuen Verbindungen wird nach folgenden Beispielen verfahren.

Beispiel I.

100 kg Benzidin werden mit 200 kg Oxalsäure und 1500 Liter Wasser am Rückflusskühler gekocht. Dabei verwandelt sich allmälig, ohne dass Lösung eintritt, das zunächst gebildete oxalsaure Benzidin in die Amidodiphenyloxaminsäure. Die Reaction ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe sich in ammoniakalischem Wasser beim Erwärmen auf 70 bis 80° vollkommen auflöst. Auf Zusatz von Säuren fällt die Oxaminsäure aus dieser Lösung wieder aus. Das Ende der Reaction ist auch daran zu erkennen, dass das Reactionsproduct eine schwer lösliche Diazoverbindung giebt, die, mit α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure gekuppelt, einen rothen Farbstoff liefert, während derjenige aus Tetrazodiphenyl und dieser Naphtolsulfosäure violett ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, lässt man die Masse erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser nach.

Die neue Verbindung hat folgende Eigenschaften: Sie ist in kaltem wie heissem Wasser fast vollkommen unlöslich; das Ammonsalz der neuen Säure ist, wie schon erwähnt, in warmem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen glänzenden Blättchen. Das Natriumsalz ist sowohl in kaltem wie heissem Wasser äusserst schwer löslich und scheidet sich auf Zusatz von Soda- oder Kochsalzlösung zu einer Lösung des Ammonsalzes als Gallerte ab. Die Säure liefert eine rein gelb gefärbte, in Wasser fast unlösliche Diazoverbindung.

Beispiel II.

100 kg Tolidin werden mit 200 kg Oxalsäure und 1500 Liter Wasser einen Tag lang im Autoclaven auf 160 bis 180° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht, wie im Beispiel I. angegeben. Von eventuell noch unverändertem Tolidin wird die Oxaminsäure durch Lösen in warmem ammoniakalischem Wasser und Wiederausfällen mit Salz- oder Essigsäure befreit.

Die Eigenschaften der Amidoditolyloxaminsäure sind denen der Amidodiphenyloxaminsäure ganz analoge, nur scheidet sich das Natronsalz bei Zusatz von Soda oder Kochsalz zur ammoniakalischen Lösung der Säure nicht wie das entsprechende Benzidinderivat als Gallerte, sondern in Flocken ab. Die in Wasser ebenfalls schwer lösliche Diazoverbindung ist gelborange gefärbt und giebt mit α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure einen rothvioletten Farbstoff.

Beispiel III.

100 kg Dianisidin werden mit 200 kg Oxalsäure und 1500 Liter Wasser am Rückflusskühler gekocht. Zunächst findet dabei vollkommene Lösung statt. Nach einiger Zeit fängt die Oxaminsäure an, sich krystallinisch abzuscheiden. Nach eintägigem Kochen ist die Reaction

meist vollendet. Es wird abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Die Amidodianisoloxaminsäure wird hierbei gleich in sehr reinem Zustande erhalten. Ihre Eigenschaften sind denen der Benzidin- und Tolidinverbindung sehr ähnlich, nur sind sämmtliche Derivate derselben in Wasser bedeutend löslicher. So ist das Ammonsalz schon in der Kälte in Wasser löslich; das Natronsalz scheidet sich aus ammoniakalischen Lösungen auf Zusatz von Soda- und Kochsalzlösungen in weissen Flocken ab. Die Diazoverbindung ist gelbbraun gefärbt, in Wasser mässig löslich und liefert mit α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure sodaalkalisch gekuppelt einen blauvioletten Farbstoff.

Die neuen Säuren dienen zur Darstellung werthvoller Azofarbstoffe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von noch eine freie Amidogruppe enthaltenden Oxaminsäuren der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man p-Diamine der Diphenylreihe mit Oxalsäure bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels mit oder ohne Druck erhitzt.
2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung von Benzidin, Tolidin und Dianisidin.

Nr. 95066. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Salicylsäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 1. August 1896.

Bekanntlich ist Phenol im Stande, sich mit 2 Mol. von Diazokörpern zu primären Disazofarbstoffen zu verbinden; auch einzelne Metasubstitutionsproducte des Körpers zeigen ein gleiches Verhalten, während aus seinen Ortho- und Para-Monosubstitutionsproducten bisher nur Monoazofarbstoffe erhalten werden konnten. Griess hat zuerst einen primären Disazofarbstoff aus m-Oxybenzoësäure *) dargestellt (Ber. 9, 630).

Es wurde nun gefunden, dass auch die Salicylsäure im Stande ist, zwei Azogruppen aufzunehmen. Durch die Eigenschaften der entstehenden Disazofarbstoffe, auf Chrombeizen zu färben, wurde die Vermuthung widerlegt, dass etwa die Carboxylgruppe eliminirt werde. Thatsächlich ergab sich denn auch bei der analytischen Untersuchung durch Reduction die bekannte Diamidosalicylsäure (Saytzeff, Ann. 133, 321).

Die primären Disazofarbstoffe aus Salicylsäure zeigen wesentlich technische Unterschiede gegenüber den analogen Derivaten der m-Oxy-

*) Dass Griess thatsächlich die Metaverbindung unter Händen hatte, geht, wie auch Beilstein bestätigt (Bd. III, 2. Aufl., S. 1197), aus seinen eigenen Angaben (Journ. pr. Chem., N. F., I, 106) unzweifelhaft hervor.

benzoësäure. Die letzteren sind nicht nur an Intensität beträchtlich zurückstehend, sondern es fehlt ihnen auch die richtige Eigenschaft, durch Beizen fixirt zu werden.

Merkwürdigerweise bilden sich ferner die Disazofarbstoffe aus der Metaverbindung viel schwieriger und die Ausbeuten sind so gering, dass ihre technische Herstellung nicht ausführbar erscheint.

Zur Darstellung der Salicylsäuredisazoderivate bedient man sich am besten der gut löslichen Monoazofarbstoffe, welche aus Diazosulfosäuren und Salicylsäure entstehen. Als zweite Diazoverbindung verwendet man vortheilhaft energisch wirkende Derivate, wie die Nitrodiazobenzole.

Z. B. 41,6 kg des Farbstoffes aus $\beta_1 \beta_4$-Diazonaphtalinsulfosäure und Salicylsäure (welcher bekanntlich chromgebeizte Wolle gelb färbt) werden in verdünnter Lösung mit der Diazoverbindung aus 13,8 kg p-Nitranilin zusammengebracht, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von Soda alkalisch gehalten wird. Es bildet sich sofort ein Niederschlag des primären Disazofarbstoffes, den man nach einigen Stunden abfiltrirt. Er färbt chromgebeizte Wolle braun.

In analoger Weise entstehen braune beizenfärbende Farbstoffe, wenn man an erster Stelle andere Diazonaphtalinsulfosäuren oder auch Diazobenzolsulfosäure, Diazoazobenzolsulfosäure und an zweiter Stelle o- oder m-Nitranilin oder Nitrotoluidin verwendet. Die Farbstoffe sind besonders lichtecht und färben viel gleichmässiger als die Monoazoderivate der Salicylsäure, dazu kommt, dass durch Eintritt der Azogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl auch der letzte Rest von Alkaliempfindlichkeit verschwunden ist.

In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften der dargestellten Farbstoffe angegeben:

Farbstoff aus	o-Nitranilin	m-Nitranilin	p-Nitranilin	Nitrotoluidin
Sulfanilsäure . . .	gelb	gelb	gelbbraun	gelb
Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \alpha_2$ . . .	braungelb	braungelb	braun	braungelb
Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \alpha_3$ . . .	gelblich braun	gelb	braun	gelb
Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ . . .	gelblich braun	gelbbraun	braun	gelb
Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \beta_4$ . . .	gelblich braun	gelbbraun	braun	braungelb
Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \beta_3$ . . .	braungelb	braungelb	gelbbraun	braungelb
Naphtylaminsulfosäure $\beta_1 \beta_4$ . . .	braungelb	braungelb	orangebraun	braungelb
Amidoazobenzolsulfosäure . . .	orangebraun	orangebraun	orangebraun	orangebraun

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen durch Einwirkung von 2 Mol. Diazokörper auf Salicylsäure.

2. Die Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung der Diazoderivate von Sulfanilsäure, $\alpha_1\alpha_2$-, $\alpha_1\alpha_3$-, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\beta_1\beta_3$-, $\beta_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure an erster und von o-, m-, p-Nitranilin oder Nitrotoluidin an zweiter Stelle.

Nr. 95190. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. October 1896.

Die Diazoderivate der Periamidonaphtolsulfosäuren sind sehr empfindlich gegenüber der Einwirkung von Alkalien, lassen sich jedoch in schwach sauren Lösungen zur Bildung von Azofarbstoffen benutzen. Ein technisch brauchbarer Farbstoff von violetter Nuance ist z. B. durch Combination der diazotirten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Monoalkylnaphtylamin erhalten worden (Patentschrift Nr. 94288). Bei dem Studium der in saurer Lösung gebildeten Combinationen mit den Amidonaphtolen hat sich nun ergeben, dass das $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol mit der diazotirten Periamidonaphtolsulfosäure einen rein blauen Farbstoff liefert, der sich von allen bekannten blauen Azofarbstoffen durch sein vorzügliches Egalisirungsvermögen und seine grosse Lichtechtheit auszeichnet. Er hat ausserdem die vortheilhafte Eigenschaft, in stark saurem kochendem Bade ohne die geringste Zersetzung gefärbt werden zu können.

Beispiel: 32 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden mit 35 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit diazotirt; die ausgeschiedene Diazoverbindung wird abfiltrirt, mit Salzwasser ausgewaschen, dann in 500 Liter Wasser vertheilt. Hierzu fügt man eine Lösung von 16 kg $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol in 15 kg Salzsäure und 300 Liter Wasser und giebt dann eine Lösung von 30 kg Natriumacetat hinzu. Nach kurzer Zeit erhält man eine klare, dunkelblaue Lösung. Man neutralisirt dieselbe mit 20 kg Soda, wobei sich bereits ein Theil des Farbstoffes ausscheidet, und fällt schliesslich mit Kochsalz den in Lösung gebliebenen Rest aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen Wollfarbstoffes durch Combination von diazotirter $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol in saurer oder neutraler Lösung.

Nr. 95205. Cl. 8. Darstellung eines schwarzen Azofarbstoffes auf der Faser aus β-Naphtol und Diamidodiphenylamin.

Kintzlberger u. Co. in Prag.

Vom 23. Juni 1896.

Bei der Darstellung der sogenannten Eisfarben spielt die Haltbarkeit der Lösungen der Diazoverbindungen eine wichtige Rolle. Wir

haben nun die Beobachtung gemacht, dass diejenigen Diazoverbindungen, welche in der Parastellung zur Diazogruppe eine Imidogruppe besitzen, sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen. Unter denselben haben wir die Tetrazoverbindung des p-p-Diamidodiphenylamins als besonders zur Herstellung von Schwarz auf der mit β-Naphtolnatrium geklotzten Faser geeignet gefunden.

Schon in dem erloschenen D. R.-P. Nr. 40748 sind Azofarbstoffe aus dem tetrazotirten p-p-Diamidodiphenylamin beschrieben, doch werden hier als zweite Componenten Naphtolsulfosäuren zur Erzeugung wasserlöslicher Farbstoffe benutzt, welche nur zum Färben von Wolle geeignet sind. Sie haben auch als solche keine Bedeutung zu erlangen vermocht.

Ausserdem ist das Diamidodiphenylamin bezw. seine Tetrazoverbindung auch zur Herstellung von schwarzen Farbstoffen benutzt worden, welche Baumwolle ohne Beizen färben (D. R.-P. Nr. 82694). Bei der Darstellung aller dieser Farbstoffe spielt die Haltbarkeit der Diazolösung eine untergeordnete Rolle und ist wohl deshalb nicht gewürdigt worden.

Wir benutzten im Gegensatz zu obigen bekannten Verfahren das Diamidodiphenylamin für ein anderes Gebiet: die Herstellung von Eisfarben in der Baumwolldruckerei, zur Erzeugung eines unlöslichen schwarzen Farbstoffes und machen Gebrauch von für den vorliegenden Fall äusserst wichtigen Eigenschaften der Diazolösung, ihrer besonderen Beständigkeit, ihrer besonders nach einer Passage durch Kupfervitriol bedeutenden Lichtechtheit und der hervorragenden Farbstärke der Farbstoffe, welche doppelt bis dreifach so gross wie die der ähnlichen bekannten Farbstoffe ist.

Wir verfahren wie folgt: 29,7 Gewthle. Diamidodiphenylaminsulfat werden mit 130 Thln. Salzsäure von 21° B. versetzt, mit 200 Thln. Wasser warm gelöst, mit 400 Thln. Eis gekühlt, mit 13,8 Thln. Nitrit diazotirt und mit 800 Thln. essigsaurer Stärkeverdickung und 136 Thln. essigsaurem Natron vermischt; dann wird gedruckt.

Das Kupfern geschieht durch Hindurchnahme der bedruckten Waare durch eine heisse Kupfervitriollösung.

Patentanspruch: Darstellung eines schwarzen Farbstoffes auf der Faser durch Combination von β-Naphtol mit der Tetrazolösung des p-p-Diamidodiphenylamins.

Nr. 95341. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Diazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 90962 vom 3. September 1892.

Vom 31. December 1892.

In der Patentschrift Nr. 63074 werden substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Combination mit

der Benzoylverbindung derjenigen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S dargestellt wird. Es wird in der Patentschrift angegeben, dass diese $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure selbst mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen nur Farbstoffe von stumpfem Ton und geringem Werth liefert.

Wie nun in der Patentschrift Nr. 90962 gezeigt wurde, ist die oben genannte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure im Stande, mit den erwähnten Tetrazokörpern ein Zwischenproduct zu liefern, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols combinirt werden kann. Von den so erhaltenen Farbstoffen hat sich, wie im Hauptpatente beschrieben ist, zunächst derjenige Farbstoff als besonders werthvoll erwiesen, welcher aus 1 Mol. Tetrazodianisol, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α_1-Amidonaphtol-α_4-monosulfosäure entsteht.

Bei weiterer Ausarbeitung hat sich nun ergeben, dass man zu Farbstoffen gelangt, welche gleichfalls ungebeizte Baumwolle prachtvoll grünstichig blau färben, wenn man in dem Verfahren des Hauptpatentes die Naphtolsulfosäure durch eine Naphtolcarbonsäure oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure ersetzt, wobei auch das Tetrazodiphenyl an Stelle des Tetrazodianisols treten kann. Als zweite Componente kommen hierbei besonders β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° C. und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S in Betracht.

Beispiel: 24,4 kg Anisidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt; die Lösung der letzteren giebt man zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 23,9 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure; das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines blauschwarzen Niederschlages ab. Sobald die Bildung desselben beendet ist, fügt man eine Lösung von 26,2 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron S zu und lässt die Mischung längere Zeit rühren. Alsdann wird angewärmt, der Farbstoff mit Salzwasser ausgefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- und Seifenbade prachtvoll grünstichig blau.

Ersetzt man im vorgenannten Beispiel die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S durch die äquivalente Menge β-Oxynaphtoësäure bezw. das Dianisidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so erhält man Farbstoffe, welche Baumwolle gleichfalls grünstichig blau färben.

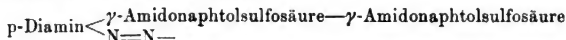
Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 90962, darin bestehend, dass man das nach dem Verfahren desselben entstehende Zwischenproduct aus Tolidin bezw. Dianisidin und Amidonaphtolmonosulfosäure S anstatt mit $\alpha_1\alpha_4$-Naphtolsulfosäure hier combinirt mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S oder β-Oxynaphtoësäure, Schmelzp. 216° C.

Nr. 95415. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 6. December 1894.

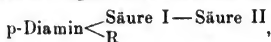
In der Patentschrift Nr. 86110 ist eine Gruppe von Polyazofarbstoffen beschrieben, die als wesentliches Merkmal die folgende Anordnung der Molecüle enthalten:



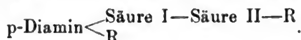
In diesen Körpern sind also 2 Mol. der Amidonaphtolverbindung hinter einander geschaltet. Es wurde nun gefunden, dass die werthvollen Resultate, die mit Hülfe der erwähnten Anordnung erhalten wurden, auch dann in analoger Weise auftreten, wenn man gewisse andere Amidonaphtolsulfosäuren an Stelle der γ-Säure anwendet. Namentlich lässt sich durch Anwendung von Disulfosäuren die Löslichkeit der Producte noch weiter verbessern. Im Allgemeinen ist es nicht vortheilhaft, beide Molecüle der γ-Säure zu ersetzen; der Charakter der Farbstoffe bleibt vielmehr besser gewahrt, wenn nur eines derselben durch eine andere Säure, wie z. B. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure ersetzt wird. (Bei Benutzung dieser Säuren kommen die Verfahren der Patente Nr. 80003 und Nr. 75762 zur Anwendung.) Die neuen Farbstoffe entstehen aus den Zwischenkörpern:



entweder durch unmittelbare Combination mit einem Phenol oder Amin — ein Verfahren, das zu folgenden Farbstoffen führt:



oder aber die Zwischenkörper werden zunächst nochmals diazotirt und dann erst mit Aminen oder Phenolen verbunden. Man gelangt in diesem Falle zu Farbstoffen von der Zusammensetzung:



In ihrem allgemeinen Verhalten schliessen sich die verschiedenen Combinationen vollständig an die in der Patentschrift Nr. 86110 beschriebenen Körper an.

Beispiele.

I. 20 kg Diamidodiphenylamin werden tetrazotirt und in bekannter Weise in alkalischer Lösung mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden. Nach Bildung des Zwischenkörpers wird mit Salz-

säure angesäuert; dann werden 7 kg Nitrit eingetragen. Nach kurzer Zeit ist die Diazotirung beendet. Man combinirt in Sodalösung bei 0° C. mit 32 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. Es entsteht sofort der schwarz gefärbte Zwischenkörper, der mit 11 kg m-Phenylendiamin weiter zu einem Farbstoff verbunden wird. Derselbe scheidet sich als dunkelgefärbter Niederschlag ab. Er färbt Baumwolle blauschwarz.

Verwendet man andere Paradiamine, wie das p-Phenylendiamin, Dianisidin, Tolidin, so erhält man ganz ähnlich färbende Producte. Zum gleichen Resultat führt ferner die Verwendung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure als zweite Säure.

II. 24,4 kg Dianisidin werden tetrazotirt und in alkalischer Lösung mit 32 kg $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verbunden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure werden 7 kg Nitrit hinzugegeben und dann der weiter diazotirte Zwischenkörper mit der sodaalkalischen Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure rasch vermischt. Dann werden nochmals 7 kg Nitrit eingetragen und Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzugefügt. Hierbei entsteht das schwer lösliche Tetrazoderivat des Zwischenkörpers. Wird dieses in die sodaalkalische Lösung von 2 Mol. m-Phenylendiamin eingetragen, so entsteht ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbt.

Auch hier erhält man analoge Resultate bei Anwendung von p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin etc. Die Reihenfolge, in der die Amidonaphtolsulfosäuren zur Einwirkung gelangen, kann auch umgekehrt werden. An Stelle von $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure können andere Säuren, wie $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, benutzt werden.

Die so gewonnenen Farbstoffe färben ebenfalls Baumwolle tiefschwarz.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 86110 unter theilweiser Benutzung der in den Patenten Nr. 80003 und Nr. 75762 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass in den in der Patentschrift Nr. 86110 beschriebenen Zwischenkörpern der allgemeinen Constitution:

$$\text{p-Diamin} < \begin{matrix} \gamma\text{-Säure N=N—}\gamma\text{-Säure} \\ \text{N=N—} \end{matrix}$$

an Stelle eines Molecüls der γ-Säure hier verwendet wird: 1 Mol. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure und die so entstehenden Zwischenkörper dann direct oder nach nochmaliger Diazotirung mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin verbunden werden.

An Stelle von P- soll hierbei p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin oder Dianisidin in Anwendung kommen.

Nr. 95483. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazonaphtolen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 13. Februar 1896.

Es sind bis jetzt die folgenden Methoden bekannt, die beim Kuppeln von Diazosafraninen mit Naphtolen entstehenden Safraninazonaphtole in wasserlöslicher Form zu erhalten. Die erste besteht darin, dass man die unlöslichen, beim Kuppeln in alkalischer Lösung entstehenden Körper durch Zusatz von Säuren in lösliche Verbindungen überführt (Patent Nr. 61692). Nach der zweiten befreit man diese unlöslichen Körper durch sorgfältiges Auswaschen von Alkali. Die dritte Methode besteht darin, dass man die Kuppelung bei Gegenwart freier organischer Säuren vornimmt (Patent Nr. 85932), und nach der vierten endlich erhält man wasserlösliche Producte, wenn man in genau neutraler Lösung arbeitet (franz. Patent Nr. 250739).

Aus allen diesen Thatsachen musste man den Schluss ziehen, dass die wesentliche Bedingung für die Erzielung wasserlöslicher Farbstoffe die Vermeidung bezw. Entfernung überschüssiger Alkalis ist. Im Gegensatz zu dieser Annahme hat sich nun gezeigt, dass, wenn man die Kuppelung bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, das doch stärker basisch wirkt als Soda, vornimmt, man direct wasserlösliche Farbstoffe erhält.

Lässt man nämlich Diazosafranin auf in Wasser suspendirtes β-Naphtol bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak einwirken, so tritt sofort Kuppelung ein unter Bildung eines löslichen Farbstoffes. Hauptbedingung bei diesem Verfahren ist, dass man das β-Naphtol in frisch gefällter Form und in sehr fein vertheilter Suspension zur Verwendung bringt.

Dass β-Naphtol sich bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak mit Diazoverbindungen kuppeln würde, war nicht ohne Weiteres vorauszusehen, da die Möglichkeit bestand, dass die Diazoverbindung mit dem Ammoniak in Reaction treten und dann keinen Azofarbstoff mehr liefern würde, besonders weil das β-Naphtol in wässerigem Ammoniak nicht löslich ist.

Beispiel: 3,5 kg Safranin T werden in bekannter Weise diazotirt, dann werden 1,5 kg β-Naphtol in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die so erhaltene Lösung von β-Naphtolnatrium mit überschüssiger Salmiaklösung versetzt, wodurch das β-Naphtol in fein vertheilter wässeriger Suspension erhalten wird. Jetzt übersättigt man mit Ammoniak und fügt dann die grünblaue Diazosafraninlösung hinzu. Nach ca. halbstündigem Rühren ist die Kuppelung beendet. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, gepresst und direct getrocknet. Der getrocknete Farbstoff löst sich sehr leicht in heissem Wasser und

kann durch Umlösen und Aussalzen vollkommen rein erhalten werden. Er färbt tannirte Baumwolle rothblau.

Aehnliche blaue, blauviolette bis grünblaue Farbstoffe werden in der gleichen Weise auch aus den übrigen diazotirbaren Safraninen erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von löslichen Safraninazonaphtolen, darin bestehend, dass man die Kuppelung der Diazosafranine mit Naphtolen in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak vornimmt.

Nr. 95530. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom. 19. März 1896.

Basische Disazofarbstoffe, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, nicht nur tannirte Baumwolle, sondern auch Baumwolle neben Wolle im sauren Bade zu färben, erhält man, wenn man als eine der Kuppelungscomponenten die in den Patentschriften Nr. 87997 und 88557 beschriebenen Amidoammoniumbasen verwendet.

Nicht alle Disazofarbstoffe, die vermittelst der Amidoammoniumbasen dargestellt werden können, zeigen jene Eigenschaft, Halbwolle zu färben, sondern nur diejenigen, zu deren Erzeugung neben diazotirten Amidoammoniumbasen eine andere diazotirbare Amidoverbindung Verwendung gefunden hat.

Der schon beschriebene Disazofarbstoff aus 2 Mol. m-Amidophenyltrimethylammonium und Resorcin (franz. Patent Nr. 249927) besitzt die Eigenschaft der neuen Farbstoffe nicht; jener ist nur als Tanninfarbstoff auf Baumwolle verwendbar.

Die neuen Farbstoffe werden hergestellt, indem man

1. Amidoazofarbstoffe, die dargestellt sind durch Einwirkung diazotirter Amidoammoniumbasen auf primäre Amine, diazotirt und mit anderen Componenten, wie z. B. Resorcin, Naphtol, m-Phenylendiamin, β-Phenylnaphtylamin umsetzt, oder
2. indem man kuppelungsfähige Monoazofarbstoffe mit diazotirten Amidoammoniumbasen, umsetzt, oder
3. indem man kuppelungsfähige Azofarbstoffe, die schon eine Amidoammoniumbase als Componente enthalten, mit Diazoverbindungen umsetzt.

Beispiele.

I. 3,77 kg salzsaures m-Trimethylammoniumphenylazo-α-naphtylamin, dargestellt durch Einwirkung von diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium auf α-Naphtylamin, werden in ca. 150 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 2,4 kg Salzsäure und von 0,69 kg Nitrit

diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine mit 3 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 1,1 kg Resorcin einlaufen, nach einiger Zeit wird aufgekocht und mit Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff bildet ein schwarzbraunes Pulver.

II. 18,6 kg salzsaures m-Amidophenyltrimethylammonium werden mit 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotirt und die Diazolösung zu einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von 25 kg Chrysoidin zugegeben. Es entsteht eine tiefbraune Lösung, aus welcher nach mehrstündigem Stehen und Aufkochen der neue Farbstoff als grünglänzender, schnell erstarrender Theer durch Chlorzink gefällt wird.

III. Die, wie vorstehend beschrieben, dargestellte Diazolösung lässt man einlaufen in eine Natriumacetat enthaltende Emulsion von 26,4 kg α-Naphtalinazoresorcin.

Der Farbstoff wird durch Chlorzink als schwarzes, bald erstarrendes Harz abgeschieden.

IV. 31 kg des Monoazofarbstoffes aus m-Amidophenyltrimethylammonium und Resorcin werden der durch Diazotiren von 36 kg salzsaurem Phenotolusafranin erhaltenen, mit Natriumacetat versetzten Lösung zugegeben. Nach einiger Zeit wird erwärmt und mit Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff wird als schwarzbraunes Pulver erhalten.

V. Im vorstehenden Beispiel wird der Monoazofarbstoff aus Resorcin durch 47 kg des entsprechenden Farbstoffes aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Phenylendiamin ersetzt. Der mit Kochsalz gefällte Farbstoff stellt ein schwarzes Pulver dar.

Von den nach dem durch vorstehende Beispiele charakterisirten Verfahren hergestellten Farbstoffe wurden bisher folgende als technisch werthvoll erkannt:

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + α-Naphtylamin (diaz.) gekuppelt mit Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtol, Phenyl-β-naphtylamin oder p-Tolyl-β-naphtylamin;

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + p-Xylidin (diaz.) gekuppelt mit Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtol;

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + Resorcin gekuppelt mit diazotirtem Safranin;

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + m-Phenylendiamin gekuppelt mit diazotirtem Safranin.

Die erwähnten Farbstoffe sind wasserlösliche, braune bis schwarze Pulver, deren Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind; die zur Verwendung gelangende Amidoammoniumbase ist m-Amidophenyltrimethylammonium.

Amidoammoniumbase (diaz.) + α-Naphtylamin (diaz.)

gekuppelt mit:	Lösung in Wasser	Lösung in H_2SO_4	Aussehen des Farbstoffes
Resorcin	violettbraun	—	schwarz
m-Phenylendiamin	violett	grün	metallisch grünglänzend
m-Toluylendiamin	desgl.	desgl.	desgl.
β-Naphtol	kirschroth	bläulichroth	schwarzbraun
Phenyl-β-naphtylamin	schwarzblau	graublau	schwarz
p-Tolyl-β-naphtylamin	desgl.	desgl.	desgl.
Amidoammoniumbase (diaz.) + p-Xylidin			
Resorcin	gelbbraun	blau	schwarz
m-Phenylendiamin	rothbraun	desgl.	rothbraun
m-Toluylendiamin	desgl.	desgl.	bronzeglänzend
β-Naphtol	roth	grün	metallisch grün
Amidoammoniumbase (diaz.)			
Benzolazoresorcin	braungelb	rothbraun	rothbraunes Pulver
p-Nitrobenzolazoresorcin	gelb	desgl.	blauschwarzes Pulver
m-Acetylamidobenzolazoresorcin	braunroth	braun	schwarzes Pulver
p-Amidobenzolazoresorcin	braun	tiefbraun	blauschwarzes Pulver
α-Naphtalinazoresorcin	gelbbraun	schmutzig violett	braunes Pulver
Benzol-azo-m-phenylendiamin	braungelb	olivgrün	schwarzbraunes Pulver
p-Toluol-azo-m-toluylendiamin	rothbraun	roth	violettbraunes Pulver
Amidoammoniumbase (diaz.) + Resorcin			
Safranin diaz.	braunroth	olivbraun	schwarzbraunes Pulver
Amidoammoniumbase (diaz.) + m-Phenylendiamin			
Safranin diaz.	violettroth	olivbraun	schwarzes Pulver

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die 1 Mol. einer Amidoammoniumbase als Componente enthalten, darin bestehend, dass man
   a) Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotirt und mit Aminen oder Phenolen umsetzt;
   b) auf Oxy- oder Amidoazofarbstoffe, mit Ausnahme der Ammoniumamidoazofarbstoffe, diazotirte Amidoammoniumbasen, oder
   c) auf Ammoniumazofarbstoffe Diazoverbindungen, mit Ausnahme der diazotirten Amidoammoniumbasen, einwirken lässt.
2. Ausführungsformen des unter Anspruch 1. charakterisirten Ver-Verfahrens, indem man

a) den Ammoniumamidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und α-Naphtylamin diazotirt und umsetzt mit Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtol, Phenyl-β-naphtylamin, p-Tolyl-β-Naphtylamin;

den Ammoniumamidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und p-Xylidin diazotirt und umsetzt mit Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtol;

b) m-Amidophenyltrimethylammonium diazotirt und umsetzt mit Benzolazoresorcin, m-Acetylamidobenzolazoresorcin, p-Nitrobenzolazoresorcin, p-Amidobenzolazoresorcin, α-Naphtalinazoresorcin, Benzol-azo-m-phenylendiamin, p-Toluol-azo-m-toluylendiamin;

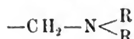
c) indem man Phenyltrimethylammonium-m-azo-resorcin mit diazotirtem Safranin und Phenyltrimethylammonium-m-azo-m-phenylendiamin mit diazotirtem Safranin umsetzt.

Nr. 95546. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 7. Juli 1895.

Wenn man Azofarbstoffe, die eine freie Hydroxylgruppe enthalten, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 92309 bezw. demjenigen des Patentes Nr. 89979 mit Formaldehyd bei Gegenwart eines secundären Amins der Fettreihe behandelt, so tritt die Gruppe:



$$-CH_2-N<^{R}_{R}$$

in das Molecül des Azofarbstoffes ein und letzterer erhält dadurch den Charakter eines basischen Farbstoffes.

Die so entstehenden basischen Farbstoffe färben tannirte Baumwolle in lebhaften und echten Nuancen an. Diese Nuancen stimmen im Wesentlichen mit denen der zu Grunde liegenden Azofarbstoffe überein. Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe wird durch folgende Beispiele erläutert.

Beispiel I.

Anilin-azo-phenol + CH_2O + Piperidin.

19,8 kg Benzol-azo-phenol werden in 200 Liter Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 17 kg Piperidin und hierauf 7,5 Liter 40 proc. Formaldehyd zugegeben. Das Gemisch wird einen Tag lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Dann wird der Alkohol und ein Theil

des überschüssigen Piperidins abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, ausgesalzen und getrocknet. Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle in gelben Tönen an.

Beispiel II.

p-Amidophenol-azo-β-naphtol + CH_2O + Dimethylanilin.

26,4 kg p-Amidophenol-azo-β-naphtol werden in 250 Liter Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 27 kg einer 33proc. wässerigen Dimethylaminlösung und 7,4 kg 40proc. Formaldehyd gegeben und das Gemisch unter Rückfluss einen Tag erwärmt. Man destillirt hierauf den Alkohol etc. ab, nimmt in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und salzt aus. Der Farbstoff, ein dunkelbraunes Pulver, färbt in klaren, säureechten Scharlachtönen tannirte Baumwolle an.

Das beschriebene Verfahren ist allgemeiner Anwendung fähig. Die in vorstehenden Beispielen verwendeten Azofarbstoffe können daher ohne Weiteres durch andere Oxyazofarbstoffe, das Dimethylamin und Piperidin durch andere secundäre Amine ersetzt werden.

So wird, um noch einige Beispiele anzuführen, aus Anilin-azoresorcin, Formaldehyd und Piperidin ein Farbstoff erhalten, der tannirte Baumwolle in kräftigen, gelben, phosphinartigen echten Tönen anfärbt, aus Anilin-azo-α-naphtol, Formaldehyd und Piperidin ein solcher, der auf tannirter Baumwolle schöne rothe Töne giebt, aus p-Toluidin-azo-$\beta_1\beta_3$-dioxynaphtalin entsteht ein Farbstoff, der gebeizte Baumwolle echt roth färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man Azofarbstoffe, die eine freie Hydroxylgruppe in einem aromatischen Kern enthalten, gemäss Patent Nr. 92309 bezw. Patent Nr. 89979 bei Gegenwart eines secundären Amins der Fettreihe der Einwirkung von Formaldehyd unterwirft.

Nr. 95624. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mittelst β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M.

Vom 11. Juli 1895.

Aus Aethyl-β-naphtylamin lässt sich durch Ueberführung in eine Disulfosäure und Verschmelzen der letzteren mit Alkalien eine neue Aethylamidonaphtolsulfosäure gewinnen, welche technisches Interesse verdient. Die von ihr derivirenden Azofarbstoffe zeigen nämlich nicht nur eine sehr klare Nuance, sondern auch eine auffallende Affinität zur Baumwollfaser. Es wird hierdurch ermöglicht, Farbstoffclassen, welche bisher nur für die Wollfärberei von Bedeutung waren, auch der Baumwollfärberei zugänglich zu machen.

Es kommen hier vor allen Dingen diejenigen Disazofarbstoffe in Betracht, welche α-Naphtylamin in Mittelstellung enthalten. Derartige Farbstoffe haben bisher nur für Wolle Verwendung gefunden. Führt man dagegen als Schlusscomponente die Aethylamidonaphtolmonosulfosäure ein, so resultiren Farbstoffe von sehr rein violetter Nuance mit schön blauer Uebersicht, welche sich in Bezug auf Affinität zur Baumwollfaser durch nichts von den bis jetzt bekannten violetten substantiven Disazofarbstoffen unterscheiden, dieselben aber durch ihre Reinheit und Beständigkeit übertreffen.

Die zu Grunde liegende Aethylamidonaphtolsulfosäure lässt sich entweder direct aus Aethyl-β-naphtylamin oder besser aus dessen α_3- oder β_4-Monosulfosäure gewinnen. Die α_3-Monosulfosäure entsteht neben kleinen Mengen der α_4-Monosulfosäure durch Sulfirung von Aethyl-β-naphtylamin (Chlorhydrat) mit schwach rauchender Schwefelsäure bei mässiger Temperatur. Sie ist schwer löslich, bildet aber ein in Alkohol sehr leicht lösliches Natronsalz und kann dadurch von der α_4-Monosulfosäure getrennt werden, deren Natronsalz aus Alkohol schön krystallisirt. Die β_4-Monosulfosäure entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Aethyl-β-naphtylamin (Chlorhydrat) mit monohydratischer Schwefelsäure auf etwa 140°. Die erwähnten drei Säuren lassen sich durch ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen scharf unterscheiden. Z. B. liefert Tetrazostilbendisulfosäure mit der α_3-Monosulfosäure einen scharlachrothen, mit der β_4-Monosulfosäure einen violetten Farbstoff, mit der α_4-Monosulfosäure nur eine Diazoamidoverbindung von geringer Farbintensität.

Bei der höheren Sulfurirung, z. B. mit 5 Thln. 20proc. Oleum bei 100 bis 120°, liefert die α_3- und β_4-Monosulfosäure eine und dieselbe Disulfosäure, welche demnach als $\alpha_3\beta_4$-Disulfosäure aufgefasst werden muss. Die alkalische Lösung dieser leicht löslichen Disulfosäure fluorescirt blaugrün. Die Sulfogruppen widerstehen der Einwirkung von Natriumamalgam und dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei 160 bis 170°. Verschmilzt man diese Disulfosäure in der gewöhnlichen Weise mit Aetzalkalien, so entsteht unter Austausch einer, und zwar der α_3-Sulfogruppe gegen Hydroxyl die neue Aethylamidonaphtolsulfosäure. Dieselbe ist in Wasser schwer löslich und fluorescirt in alkalischer Lösung violett. Die wässerige Lösung liefert mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung in der Kälte eine rothbraune Färbung.

Nach Bildungsweise und Eigenschaften ist die neue Säure als β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure zu bezeichnen.

Die Säure wird, wie bereits erwähnt, zunächst zur Darstellung von Disazofarbstoffen, welche α-Naphtylamin als Mittelglied enthalten, verwendet. Als erste Componente werden solche Amine verwendet, welche sonst nicht zur Darstellung direct färbender Baumwollfarbstoffe geeignet sind, beispielsweise die folgenden, an welchen das Verfahren erprobt worden ist:

Anilin, Toluidinsulfosäure, p-Amidosalicylsäure, Amidosulfosalicylsäure, α-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$- bezw. -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, β-Naphtylamin-α_4-sulfosäure, β-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- bezw. -$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

Aus den Aminen der Benzolreihe erhält man im Allgemeinen etwas röther violette Nuancen. Die Schlusscombination erfolgt am besten in sodaalkalischer Lösung.

Beispiel: Der aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure und α-Naphtylamin erhaltene Azofarbstoff wird in bekannter Weise nochmals diazotirt. Das erhaltene Diazoazoderivat lässt man zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung der molecularen Menge Aethylamidonaphtolsulfosäure fliessen. Es bildet sich eine violette Farblösung, aus welcher der Farbstoff sich durch Aussalzen in der Wärme gut abscheiden lässt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung violetter Disazofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben, durch Einwirkung von Diazoazokörpern folgender Formel:



$$R{-}n{=}n{-}R_1{-}n{=}n{-}$$

in welcher R_1 den α-Naphtylaminrest und R den Rest eines Amins bedeutet, dessen Diazoverbindung sonst nicht zur Darstellung direct färbender Baumwollfarbstoffe geeignet ist, auf die β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

2. Als specielle Ausführungsform des unter 1. charakterisirten Verfahrens die Anwendung folgender Amine an erster Stelle:

Anilin, Toluidinsulfosäure, Amidosalicylsäure, Amidosulfosalicylsäure, α-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$- bezw. -$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, β-Naphtylamin-α_4-sulfosäure, β-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- bezw. -$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

Nr. 95668. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Safraninazofarbstoffen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 17. März 1897.

Combinationen aus Diazosafraninen und Aminen sind bereits bekannt (s. Moniteur scientific 1886, S. 984). Unter anderen Basen ist auch Dimethylanilin verwendet worden und angegeben, dass damit ein Bordeaux erhalten werde. Thatsächlich erhält man auch violettrothe Farbstoffe, wenn man Diazosafranine mit Lösungen der Salze der dialkylirten Aniline zusammenbringt.

Wesentlich andere Farbstoffe entstehen, wenn man die Reaction gemäss dem Verfahren des Patentes Nr. 85932 bei Gegenwart von organischen Säuren, wie Kohlensäure oder Essigsäure, vornimmt, oder die Operation derart leitet, dass die Diazochloride mit den freien Basen

zusammentreffen. Es bilden sich dann intensive grünblaue bis dunkelgrüne Farbstoffe. Vermuthlich tritt dabei die Dialkylamidogruppe mit der chromogenen Bindung des Moleculs in Zusammenhang.

Beispiel: 7,4 kg Tolusafranin werden bei 0° mit 7 kg Salzsäure von 20° B. und 1,4 kg Nitrit diazotirt. Man giebt 20 kg Natriumacetat hinzu und lässt unmittelbar darauf die Lösung von 3 kg Diäthylamin in 300 Liter Wasser und 2,3 kg Salzsäure einfliessen.

Man lässt 24 Stunden unter Rühren die Einwirkung vor sich gehen, erwärmt auf 90° C. und fällt den Farbstoff mit wenig Kochsalz aus.

In diesem Beispiel kann das Safranin durch seine Homologen, durch Monoalkylsafranin oder die unsymmetrisch substituirten Dialkylsafranine ersetzt werden; an Stelle von Diäthylanilin kann Dimethylanilin treten.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, färben tanningebeizte Baumwolle wasch- und walkecht und besitzen gute Lichtechtheit. Sie werden aus ihren Lösungen durch Alkalien gefällt. Gegen hohe Temperaturen, wie sie das Dämpfen gedruckter Stoffe z. B. erfordert, sind sie beständig und übertreffen in dieser Beziehung alle bekannten Azosafraninderivate.

Die Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Product aus:	Dimethylanilin	Diäthylanilin
primärem Safranin	grünblau	grünblau
secundärem Safranin	tief blaugrün	tief blaugrün
tertiärem Safranin	dunkelgrün	dunkelgrün

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe durch Combination von Diazosafraninen mit alkylirten aromatischen Aminen bei Abwesenheit von Säuren, welche sich mit der basischen Gruppe der letzteren verbinden.
2. Die Ausführungsformen dieses Verfahrens unter Verwendung von Tolusafranin, Monoalkyltolusafranin, unsymmetrisch dialkylirtem Safranin einerseits, Dimethyl- und Diäthylanilin andererseits.

Nr. 95718. Cl. 8. Verfahren zur Herstellung echter Gerbstoff-Antimonlacke basischer Polyazofarbstoffe und Safraninazofarbstoffe auf der vegetabilischen Faser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 1. October 1896.

Bekanntlich ist für die Fixirung der basischen Farbstoffe auf vegetabilischen Farbstoffen das umständliche sogenannte Dreibäder-

verfahren erforderlich, welches im Anbeizen im Gerbstoffbade, hierauf folgendem Fixiren im Antimonsalzbade und schliesslichen Ausfärben besteht.

Die Umständlichkeit dieses Verfahrens (man hat z. B. für eine Partie Garn, abgesehen von dem Einlegen in die Tanninbeize, über Nacht durchschnittlich fünf Stunden Arbeitszeit zu rechnen) und die damit verbundenen hohen Kosten, welche durch die Amortisation der erforderlichen grossen Zahl von Färbekufen noch weiter erhöht werden, hat bewirkt, dass man für viele Zwecke die Verwendung der echten basischen Farbstoffe verlassen hat und zu den unechteren, aber einfach und darum billig zu färbenden, direct ziehenden Farbstoffen gegriffen hat.

Es ist uns nun gelungen, für eine grosse Gruppe basischer Farbstoffe, und zwar basischer Polyazofarbstoffe, welche als eine Componente aromatische Amidoammoniumbasen oder Amidobenzylamin oder dessen Derivate enthalten, und solcher basischer Monoazofarbstoffe, welche sich von Diazosafranin ableiten, eine für die Zwecke der Baumwollfärberei geeignete neue Färbmethode aufzufinden, welche durch ihre Einfachheit und leichte Handhabung einerseits und durch die Echtheit der dadurch erzielten Farben andererseits einen wesentlichen technischen Fortschritt bedeutet.

Wir haben nämlich gefunden, dass die genannten basischen Azofarbstoffe sich direct ohne Beize auf die vegetabilische Faser auffärben lassen, wenn man die Faser in neutralen oder schwach sauren Bädern — am besten unter Zusatz von neutralen Salzen, wie Kochsalz oder Glaubersalz — mit den Lösungen der Farbstoffe warm oder noch besser bei Kochhitze behandelt, und dass die so aufgefärbten Farbstoffe sich auf der Faser durch eine nachträgliche Behandlung mit Lösungen von Gerbstoffen und Antimonsalzen oder auch Mischungen dieser beiden Lösungen in den Färbebädern selbst oder in einem zweiten Bade in ihre ausserordentlich echten Gerbstoff-Antimonlacke überführen lassen.

Diese Ueberführung erfolgt nun nicht nur, wenn man die mit den basischen Farbstoffen angefärbte Faser nach einander in demselben oder einem zweiten Bade zuerst mit Gerbstofflösungen und dann mit Antimonsalzlösungen behandelt, sie erfolgt in demselben Bade auch dann, wenn das Auffärben bei Gegenwart eines Antimonsalzes stattfindet und zuletzt mit Gerbstoff behandelt wird, und überraschenderweise in demselben oder einem zweiten Bade auch dann, wenn die Nachbehandlung mit Mischungen von Gerbstoff- und Antimonsalzlösungen, welche grösstentheils unlösliches gerbsaures Antimonoxyd enthalten, vorgenommen wird. Merkwürdigerweise erzielt man gerade in diesem letzteren Falle die besten Resultate bezüglich der Gleichmässigkeit der Färbung und Waschechtheit. Offenbar ist die Verwandtschaft zur Faser so gross, dass das im Bade befindliche gerbsaure Antimon die Farbstoffe nicht nur nicht herunterzieht, sondern seiner-

seits von den auf der Faser befindlichen (aber noch unechten) Farbstoffen aus der Flotte angezogen wird unter Bildung des echten Gerbstoff-Antimonfarbstofflacks auf der Faser.

Nach unserer neuen Methode erfolgt die Lackbildung auf der Faser nicht nur viel einfacher als nach der alten Methode, da statt drei Bäder nur ein Bad oder höchstens zwei Bäder, welche aber beide in der Kochhitze weiter benutzt werden können, erforderlich sind; die Lackbildung ist auch eine beträchtlich vollständigere als nach der alten Methode, es werden weit echtere, gleichmässigere und besser durchgefärbte Färbungen erzielt, was besonders für härter gedrehte Garne und Zwirne, sowie für dichtere Gewebe von Wichtigkeit ist.

Bei Verwendung von kalkhaltigem Wasser muss den Farbbädern hinreichend Säure (z. B. Essig-, Schwefel- oder Salzsäure) zugesetzt werden, damit die Bildung der schlecht aufziehenden Farbbasen verhindert wird.

Wir haben gefunden, dass diese neue Methode für alle jene stark basischen Disazofarbstoffe anwendbar ist, welche als erste Componente eine diazotirbare Ammoniumbasis (m- und p-Amidophenyltrialkylammonium, p-Methyl-o-amidophenyltrialkylammonium) oder Amidobenzylamin oder dessen Alkylderivate (p- und o-Amidobenzyldialkylamin, Amidobenzyltrialkylammonium), in Mittelstellung ein weiter diazotirbares Amin (α-Naphtylamin, Amidonaphtoläthyl- und -methyläther, p-Xylidin, symmetrisches m-Xylidin, m-Toluidin, m-Chloranilin, o-Anisidin, o-Phenetidin, o-Amido-p-kresolalkyläther, p-Chlor-m-toluidin u. s. w.), in Endstellung ein kuppelbares, nicht sulfurirtes Amin oder Phenol (Phenol, α- und β-Naphtol, Amidonaphtole, m-Phenylen- und Toluylendiamin, Chrysoïdin, Pyrazolon) enthalten, ferner für diejenigen Monoazofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazosafraninen (auch alkylirten) auf α- und β-Naphtol, Dioxynaphtaline, Phenol, Dimethyl- und Diäthylanilin, Dimethyl- und Diäthyl-m-amidophenol, Amidonaphtole, Alkylamidonaphtole, α-Naphtylamin, Toluylendiamin und Phenylendiamin entstehen.

In der Seidenfärberei (siehe z. B. Knecht, Rawson und Löwenthal, Handb. der Färberei 1895, S. 287) wird allerdings eine ähnliche Nachbehandlung in grossem Maassstabe ausgeführt; sie wurde aber für Baumwolle im gleichen Sinne nicht angewendet, da die basischen Farbstoffe im Allgemeinen durch die Gerbstoffbrühen wieder von der Faser herunter gezogen werden.

Unser Verfahren, das auf eine Gruppe stark basischer Azofarbstoffe beschränkt ist, beruht auf der bisher nicht bekannten, von uns aufgefundenen Thatsache, dass die Verwandtschaft dieser Farbstoffe zur vegetabilischen Faser grösser ist als das Bestreben, Gerbstoff-Antimonlacke zu bilden. Bei der grossen Mehrzahl der bisher in die Färbereitechnik eingeführten basischen Farbstoffe ist das Umgekehrte der Fall: ihre Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser ist so gering, dass sie,

wenn man sie auch — etwa durch Klotzen oder Foulardiren — der Faser aufgezwungen hatte, bei der für die Seide gültigen Nachbehandlung mit Gerbstoffen von der Faser abgezogen und im Gerbstoffbade, nicht aber auf der Faser niedergeschlagen werden.

Unser Verfahren eröffnet somit der Praxis einen neuen Weg, eine grosse Gruppe echt basischer Farbstoffe auf der vegetabilischen Faser zu fixiren, und zwar in einer Weise, welche wegen der Ersparnisse an Dampf, Arbeitslohn und Amortisation der Färbeapparate, wegen des Zeitgewinnes (die durchschnittliche Arbeitsdauer einer Partie ist auf höchstens 2 bis $2^1/_2$ Stunden zu veranschlagen) und wegen der erzielten besseren Durchfärbung und grösseren Echtheit gegenüber dem bisher ausgeübten Vorbeizverfahren einen bedeutenden technischen Fortschritt darstellt.

Dieser Fortschritt wird bei allen Ausführungsformen des Verfahrens erzielt, auch wenn man nach der in Anspruch 1b gekennzeichneten Weise in getrennten Bädern arbeitet, da durch die Fortbenutzung der Färbe- und Beizflotten die in denselben aufgespeicherte Wärme — im Gegensatz zu dem üblichen Dreibäderverfahren — voll ausgenutzt wird und alle übrigen oben genannten Vortheile voll zur Geltung kommen.

Wir erläutern die Arbeitsweise an folgenden Beispielen:

1. Roth auf 20 kg loser Baumwolle.

Die ausgekochte Baumwolle wird in ein heisses Bad von 500 Liter Wasser gebracht, welches mit 5 kg Kochsalz, 400 g Brechweinstein und 400 g des Farbstoffes aus diazotirtem m-Amidotrimethylphenylammonium mit m-Toluidin, Weiterdiazotiren und Kuppeln mit β-Naphtol bestellt ist. Man hantirt eine Stunde bei Kochhitze, schlägt dann die Baumwolle auf, setzt dem Bade 800 g Tannin und 1 kg Essigsäure zu, geht wieder ein, kocht noch eine weitere halbe Stunde unter gutem Hantiren, schleudert und trocknet.

2. Dunkelblau auf 20 kg Baumwollgarn.

Das ausgekochte Garn wird in einem heissen Bade etwa 500 Liter Wasser, welches mit 5 kg Kochsalz, 200 g des Farbstoffes auf Diazosafranin und β-Naphtol und 200 g des Farbstoffes aus Diazosafranin und m-Toluylendiamin bestellt wurde, bei Kochhitze eine Stunde lang umgezogen. Hierauf wird das Garn aufgeschlagen und abgewunden und auf das zweite, ebenfalls kochend heisse Bad gebracht, welches mit 500 Liter Wasser, 1 kg Essigsäure, der Abkochung von 5 kg Blättersumach und 400 g Brechweinstein (oder der äquivalenten Menge Antimonoxalat oder Antimonsalz) bestellt wurde. In diesem Bade wird das Garn unter gutem Hantiren eine halbe Stunde gekocht, dann aufgeschlagen, gespült und getrocknet. Man erhält so ein kräftiges, indigoähnliches, sehr waschechtes Marineblau. Für die nächsten Partien können beide Bäder benutzt werden.

3. Grün auf 20 kg Baumwollsatin.

Der ausgekochte Satin wird auf einem Jigger in etwa 200 Liter Wasser mit 4 kg Kochsalz, 400 g des Farbstoffes aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin und 100 g des Disazofarbstoffes aus m-Amidotrimethylphenylammonium, o-Chlor-m-toluidin und Methylphenylpyrazolon in etwa $^3/_4$ Stunden angefärbt, dann 1 kg Essigsäure und die Lösung von 800 g Tannin, 400 g Brechweinstein zugesetzt und noch $^3/_4$ Stunden weitergekocht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung echter Gerbstoff-Antimonlacke basischer Safraninazofarbstoffe und solcher basischer Polyazofarbstoffe, welche als eine Componente eine aromatische Ammoniumbasis, Amidobenzylamin oder dessen Derivate enthalten, auf der vegetabilischen Faser, dadurch gekennzeichnet, dass
   a) die basischen Polyazofarbstoffe und Safraninazofarbstoffe zuerst in einem Bade mit Hülfe von das Aufziehen begünstigenden Salzen, wie insbesondere Kochsalz oder Glaubersalz, unter gleichzeitigem Zusatz von Antimonsalzen aufgefärbt werden und hierauf die so angefärbte Faser in demselben Bade mit Gerbstoffen nachbehandelt wird;
   b) die basischen Polyazofarbstoffe und Safraninazofarbstoffe zuerst in einem Bade mit Hülfe von das Aufziehen begünstigenden Salzen, insbesondere Kochsalz oder Glaubersalz, aufgefärbt werden und hierauf die so angefärbte Faser in demselben oder in getrennten Bädern nach einander oder gleichzeitig mit Gerbstoffen oder Antimonsalzen nachbehandelt wird.
2. In besonderer Ausführung des in Anspruch 1 a) und b) gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung der genannten Farbstoffe:

1. Componente, diazotirt und gekuppelt mit:	2. Componente, weiter-diazotirt und gekuppelt mit:	3. Componente
Trialkyl-m- und -p-amidophenylammonium	α-Naphtylamin Amidonaphtoläthyläther p-Xylidin	α- und β-Naphtol Phenol Amidonaphtol
p-Methyl-o-amidophenyltrialkylammonium	symmetrisches m-Xylidin m-Toluidin m-Chloranilin	Dimethyl- und Diäthyl-m-amidophenol m-Phenylendiamin
Trialkyl-o- und -p-amidobenzylammonium	o-Anisidin o-Amido-p-kresoläthyläther	m-Toluylendiamin Chrysoïdin
Dialkyl-o- und -p-amidobenzylamin	o-Chlor-m-toluidin p-Chlor-m-toluidin	Methylphenylpyrazolon

Diazosafranine, Dialkyldiazosafranine, gekuppelt mit α- und β-Naphtol, Phenol, Dimethyl- und Diäthylanilin, Dimethyl- und Diäthyl-m-amido-phenol, α-Naphtylamin, m-Toluylendiamin, m-Phenylendiamin, Amidonaphtol 2.7, 2.8, 1.8, 1.5.

Nr. 95757. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 10. Juli 1896.

In der Patentschrift Nr. 66351 ist ein Verfahren beschrieben, um durch Einführung von Monoazoderivaten der H-Säure als Componenten gemischter Benzidinfarbstoffe eine eigenartige Classe von Trisazokörpern darzustellen, von denen in der Technik namentlich das Diamingrün grosse Bedeutung erlangt hat.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer Anzahl neuer Ausführungsformen jenes Verfahrens.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass Combinationen von besonders guter Waschechtheit erhalten werden, wenn man an Stelle der bisher verwendeten Monoazoderivate aus Nitranilin, Sulfanilsäure etc. solche wählt, die aus Diazoaldehyden, Diazobenzoësäuren und ihren Derivaten abgeleitet sind. Die daraus erhaltenen Trisazofarbstoffe zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie durch eine Nachbehandlung mit Chromaten auf der Faser fixirt werden können.

Beispiele:

Beispiel I.

Combination des Monoazofarbstoffes ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure-p-diazobenzaldehyd) mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl und Kuppelung des Zwischenproductes mit 1 Mol. m-Toluylendiamin.

6,1 kg p-Amidobenzaldehyd werden in salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer neutralen Lösung von 16 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird durch Zusatz von 20 kg Soda alkalisch gemacht, wobei der in Form braunrother Flocken ausgeschiedene Monoazofarbstoff mit violetter Farbe in Lösung geht. Hierauf fügt man in der Kälte eine aus 9,2 kg Benzidin in üblicher Weise bereitete Diazodiphenyllösung hinzu. Die Bildung des Zwischenproductes erfolgt sofort. Dasselbe scheidet sich in Form blauschwarzer Flocken unlöslich aus. Behufs Ueberführung in den Baumwollfarbstoff giebt man eine wässerige Lösung von 6,5 kg m-Toluylendiamin hinzu und lässt etwa 12 Stunden stehen, worauf man auf 80° erwärmt und den Farbstoff aussalzt.

Er bildet ein bronzeglänzendes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz.

Beispiel II.

Combination des Monoazofarbstoffs (Amidonaphtoldisulfosäure H-m-Diazobenzaldehyd) mit 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure.

12,1 kg m-Amidobenzaldehyd werden diazotirt und die Diazolösung wird mit einer neutralen Lösung von $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure vermischt. Nach etwa zweistündigem Stehen wird mit Soda alkalisch gemacht und in der Kälte eine aus 21,2 kg Tolidin durch Tetrazotiren dargestellte Tetrazoditolyllösung zugesetzt. Das Zwischenproduct fällt sofort in unlöslichen schwarzen Flocken aus. Nachdem keine Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist, fügt man eine sodaalkalische Lösung von 32 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure hinzu, lässt ca. 20 Stunden stehen, wärmt auf und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen. Er färbt Baumwolle direct blau.

Beispiel III.

Combination des Monoazofarbstoffs ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure) mit 1 Mol. Tetrazodiphenyläther und Kuppelung des Zwischenproductes mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Man diazotirt 13,7 kg p-Amidobenzoësäure mit 7 kg Nitrit und rührt die Diazolösnng in eine neutrale abgekühlte Lösung von 32 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Nach mehrstündigem Stehen wird sodaalkalisch gemacht und zur rothen Lösung des Monoazofarbstoffs eine aus 24,4 kg Dianisidin dargestellte Tetrazolösung zugefügt. Das Zwischenproduct bildet sich sofort und bleibt, falls nicht sehr concentrirt gearbeitet wird, in Lösung, die eine intensiv violette Farbe zeigt. Durch Zusatz von Kochsalz kann das Zwischenproduct in schwarzen Flocken ausgeschieden werden, doch ist diese Abscheidung zur Weiterverarbeitung selbstverständlich überflüssig.

Behufs Ueberführung in den Farbstoff setzt man direct zur Lösung des Zwischenproductes eine sodaalkalische Lösung von 32 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Nach längerem Stehen, wobei die Farbe der Mischung in Blau übergeht, wird aufgewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er bildet getrocknet ein kupferglänzendes Pulver, ist leicht löslich in Wasser mit grünlichblauer Farbe und färbt Baumwolle in grünstichig blauen Nuancen, die sich durch grosse Klarheit auszeichnen.

Beispiel IV.

Combination des Monoazofarbstoffs ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure-m-diazobenzoësäure) mit 1 Mol. Tetrazoditolyl und weitere Kuppelung des Zwischenproductes mit 1 Mol. Phenol.

6,9 kg diazotirte m-Amidobenzoësäure werden mit 16 kg Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) in neutraler oder schwach saurer Lösung

combinirt, die alkalische Lösung des Monoazofarbstoffs wird mit einer 10,6 kg Tolidin entsprechenden Tetrazoditolyllösung versetzt. Nach erfolgtem Verschwinden der Tetrazoverbindung vermischt man die violettschwarze Lösung des leicht löslichen Zwischenproductes mit einer sodaalkalischen Auflösung von 4,8 kg Phenol. Nach längerem Stehen wird aufgewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle in saurem Bade in schön grünen Nuancen.

Beispiel V.

Combination von 1 Mol. des Monoazofarbstoffs ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure-m-diazobenzoësäuremethylester) mit 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure (Nevile-Winther).

Man führt 7,6 kg m-Amidobenzoësäuremethylester in die Diazoverbindung über und stellt durch Combination derselben mit 16 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure den Monoazofarbstoff her, zu dessen sodaalkalischer Lösung die entsprechende Menge Tetrazoditolyllösung (aus 10,6 kg Tolidin) zugefügt wird. Das Zwischenproduct fällt sofort in schwarzen Flocken aus. Nach beendigter Combination setzt man die wässerige Lösung von 13 kg α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther) hinzu, wärmt nach mehrstündigem Stehen auf und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen. Er färbt ungebeizte Baumwolle indigoblau.

Beispiel VI.

Combination von 1 Mol. des Monoazofarbstoffs ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure-m-diazobenzoësäureamid) mit 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Phenol.

6,8 kg m-Amidobenzamid



$$\left(C_6H_4 <^{NH_2}_{CONH_2}\right)$$

werden mit 3,5 kg Nitrit in salzsaurer Lösung diazotirt und mit 16 kg Amidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) combinirt. Nach mehrstündigem Stehen setzt man 20 kg Soda hinzu und lässt in der Kälte eine durch Tetrazotiren von 10,6 kg Tolidin bereitete Tetrazolösung einlaufen. Das Zwischenproduct scheidet sich sofort in Form von schwarzen Flocken aus. Nach dem Verschwinden der Tetrazolösung giebt man eine Soda enthaltende Lösung von 4,7 kg Phenol hinzu und lässt ca. 12 Stunden stehen, worauf die Farbstofflösung in gewohnter Weise aufgearbeitet wird. Der neue Farbstoff färbt Baumwolle direct kräftig grün.

Die Eigenschaften der in dieser Weise erhältlichen wichtigsten Combinationen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Monoazofarbstoff aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und	Tetrazoverbindung aus	Endcomponente	Aussehen des Farbstoffs	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf Baumwolle	
						½ proc.	3 proc.
p-Diazobenzaldehyd	Benzidin	m-Phenylendiamin	schwarz mit schwachem Bronzeglanz	violett-schwarz	blau	grau	schwarz
	desgl.	m-Toluylendiamin	desgl.	desgl.	desgl.	blaugrün	rothstichig schwarz
	desgl.	m-Amidophenol	desgl.	desgl.	desgl.	grau	schwarz
	desgl.	α-Naphtylamin	desgl.	blauschwarz	desgl.	blaugrün	röthlich schwarz
	desgl.	α-Naphtylamin-sulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.	grau	tiefschwarz
	desgl.	Naphthionat	desgl.	grünlich blauschwarz	desgl.	grünblau	grünschwarz
	desgl.	Amidonaphtolsulfosäure G	desgl.	blauschwarz	desgl.	blaugrau	blauschwarz
	Tolidin	m-Phenylendiamin	desgl.	schwarz	desgl.	grau	schwarz
	desgl.	m-Toluylendiamin	desgl.	violettschwarz	desgl.	desgl.	tiefschwarz
	desgl.	m-Amidophenol	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
m-Diazobenzaldehyd	desgl.	m-Toluylendiamin	desgl.	schwarz	desgl.	desgl.	schwarz
	Benzidin	Naphthionat	desgl.	blauschwarz	desgl.	desgl.	grauschwarz
	desgl.	m-Phenylendiamin	desgl.	grünlich schwarz	desgl.	grünlichgrau	tiefschwarz
m-Diazobenzoësäure	desgl.	m-Toluylendiamin	desgl.	schwarzviolett	desgl.	blaugrau	röthlich schwarz
	desgl.	Resorcin	desgl.	dunkelgrün	schmutzig blau	grünlich grauschwarz	grünlich schwarz
m-Diazobenzoësäure-amid	desgl.	m-Toluylendiamin	desgl.	violettschwarz	blau	blaugrau	tiefschwarz
	desgl.	Naphthionat	kupferglänzend	dunkelblau	desgl.	grünlichgrau	grünlich schwarz
	desgl.	Amidonaphtolsulfosäure G	schwarz	desgl.	desgl.	blaugrau	blauschwarz

Monoazofarbstoff aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und	Tetrazoverbindung aus	Endcomponente	Aussehen des Farbstoffs	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbung auf Baumwolle 1/2 proc.	Färbung auf Baumwolle 3 proc.
m-Diazobenzaldehyd	Tolidin	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	kupferglänzend	blau	blau	grünblau	dunkelblau
p-Diazobenzoësäure	Benzidin	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
	Dianisidin	desgl.	desgl.	grünblau	blaugrün	blaugrün	blaugrün
m-Diazobenzoësäure	Benzidin	desgl.	desgl.	blau	blau	rothstichig blau	indigoblau
m-Diazobenzoësäure	Tolidin	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	blau	blau
	Aethoxybenzidin	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
	Dianisidin	desgl.	desgl.	grünblau	blaugrün	blaugrün	blaugrün
	Benzidin	β-Naphtol	messingglänzend	blauviolett	blau	rothstichig blau	indigoblau
	Tolidin	desgl.	kupferglänzend	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
	Dianisidin	α-Naphtol	desgl.	grünblau	blaugrün	trübes grünlich Blau	schwarzblau
	desgl.	β-Naphtol	desgl.	blau	desgl.	blau	tief indigoblau
o-Diazobenzoësäure	Benzidin	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	desgl.	blauviolett	blau	desgl.	rothstichig blau
m-Diazobenzoësäureamid	desgl.	α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	desgl.	schwärzlich blau	schmutzig blau	trübes Blau	tiefschwarz
desgl.	desgl.	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	desgl.	blau	desgl.	blau	marineblau
m-Diazobenzoësäuremethylester	Tolidin	α-Naphtolsulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.	trübes Blau	indigoblau
desgl.	Dianisidin	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	desgl.	grünblau	schmutzig grünblau	grünblau	grünblau
m-Diazobenzaldehyd	Tolidin	Phenol	schwarz mit schwachem Kupferglanz	schmutzig grün	schmutzig blauviolett	bläulichgrün	russischgrün
p-Diazobenzoësäure	Dianisidin	desgl.	schwarz mit Kupferglanz	grün	schmutzig blauschwarz	grün	desgl.
m-Diazobenzoësäure	Tolidin	desgl.	desgl.	desgl.	schmutzig blauviolett	desgl.	desgl.
desgl.	Dianisidin	desgl.	desgl.	gelbgrün	desgl.	gelbgrün	sattes Grün
m-Diazobenzoësäureamid	Tolidin	desgl.	desgl.	grün	schmutzig blau	grün	schwarzgrün

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen vom Typus



gemäss Patent Nr. 66351, wobei an Stelle von R'': Amidobenzoësäuren, deren Amide, oder Ester und Amidobenzaldehyd, an Stelle von R': α- oder β-Naphtol, Phenol, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, Naphthionsäure, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphthionsulfosäure, m-Amidophenol, Amidonaphtolsulfosäure γ, Amidonaphtoldisulfosäure H und an Stelle von P: Benzidin, Tolidin, Dianisidin zur Verwendung kommen.

Nr. 95758. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen aus der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 10. Juli 1897.

In der Patentschrift Nr. 79583 ist angegeben, dass sich die Bisulfitverbindungen des Nitroso-β-naphtols in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen zu metallbeizenziehenden Azofarbstoffen combiniren lassen.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurde nun gefunden, dass diese Bisulfitverbindung in essigsaurer Lösung sich auch mit Tetrazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls etc. zu Zwischenproducten mit einer freien Diazogruppe combiniren lässt, welche durch weitere Combination mit den gebräuchlichen Oxy- und Amidosulfosäuren Baumwolle im alkalischen Bade färbende Diazofarbstoffe liefern, welche die werthvolle Eigenschaft haben, nach dem Nachbehandeln mit gewissen Metallsalzen auf der Faser ausserordentlich echte Färbungen zu erzeugen.

Beispiel: 19,4 kg Benzidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und alsdann in eine kalte Lösung von 27 kg Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols und 26 kg Natriumacetat unter gutem Rühren eingetragen. Das rothe Zwischenproduct bildet sich ziemlich rasch. Ist nach längerem Stehen kein Tetrazodiphenyl mehr nachweisbar, so trägt man eine Lösung von 24,6 kg Natronsalz der $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure und 20 kg Soda ein. Nach kurzem Stehen wird der neue Farbstoff ausgesalzen.

Er färbt Baumwolle im alkalischen Glaubersalzbade bordeauxroth.

Sämmtliche so hergestellte Farbstoffe bilden dunkle Pulver, welche sich leicht in Wasser lösen.

Ihre Eigenschaften sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Zwischenproduct aus Natriumbisulfit — Nitrosonaphtol und	2. Componente	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Färbt ungebeizte Baumwolle	Farbe der Baumwolle nach dem Kupfern
Benzidin	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	bordeaux	blau	bordeaux	rothbraun
Benzidin	Naphthionsäure	gelbroth	blau	braun	etwas dunkler
Benzidin	Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure	gelbroth	blau	chokoladebraun	catechubraun
Benzidin	Amidonaphtolsulfosäure G	braunviolett	blau	braun	dunkelbraun
Benzidin	Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure	blauroth	blau	bordeaux	rothbraun
Tolidin	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	rothviolett	blau	corinth	mauve
Tolidin	Amidonaphtolsulfosäure G	rothviolett	grünblau	chokoladebraun	dunkelbraun
Dianisidin	α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	violett	grünblau	violett	blau

Die Färbungen auf Baumwolle besitzen an sich eine mittlere Waschechtheit; sie werden aber durch eine Nachbehandlung mit Kupfervitriol, Chromkali oder essigsaurem Chromoxyd hervorragend echt gegen Behandlung mit kochender Seifen- oder Sodalösung.

Auf Wolle werden die Farbstoffe unter Zusatz von Glaubersalz und Essigsäure gefärbt und fixiren sich darauf walkecht. Auch für die Halbwollfärberei eignen sich die Farbstoffe vorzüglich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Dianisidins mit 1 Mol. der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols entstehenden, noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproducte combinirt mit $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminmonosulfosäure, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminmonosulfosäure, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminmonosulfosäure, Amidonaphtolmonosulfosäure G.

Nr. 95826. Cl. 8. Verfahren zur Befestigung substantiver Azofarbstoffe im Zeugdruck.

Dr. Victor Gernhardt in Iwanowo-Wossnesensk.

Vom 3. Januar 1896.

Von den verschiedenen Reactionen des thierischen Leimes mit anorganischen Verbindungen verdienen diejenigen mit den Verbindungen der Thonerde besondere Beachtung.

Mit Thonerdesalzen geben die verschiedenen Leimarten Niederschläge, welche sich durch Unlöslichkeit in Wasser auszeichnen und dadurch die Möglichkeit zur wasserunlöslichen Befestigung vieler Farbstoffe gewähren, welche bisher entweder gar nicht oder doch in unvollkommenem Grade befestigt werden konnten.

Diese Reaction zwischen Leim und Thonerdeverbindungen findet nun nicht in verdünnten, sondern fast ausschliesslich in concentrirten Lösungen statt.

Dieser Umstand nun gestattet die Bereitung von Druckfarben in solchen Mengenverhältnissen, dass sich die auf einander reagirenden Stoffe gewissermaassen in verdünnter Lösung befinden und keine Fällung stattfindet. Bei der durch das Trocknen und Dämpfen der bedruckten Zeuge bedingten Concentration erfolgt der Niederschlag auf der Faser in wasch- und seifenechter Form.

Beispiel:

Druckfarbe aus:

500 g Traganthlösung (1/5).
25—40 g Farbstoff (z. B. Benzopurpurin 4 B, Diaminblau BX, Chicagoblau 6 B),
65 g Türkischrothöl,
250 g Natriumaluminat von 20° B.,
150 g Leimlösung (1/3).

Patentanspruch: Verfahren zur Befestigung substantiver Azofarbstoffe im Zeugdruck, gekennzeichnet durch den Zusatz von Leim und Thonerdesalzen zu der Druckfarbe.

Nr. 95827. Cl. 8. Verfahren zum Weiss- und Buntätzen von Nitranilinroth und anderen unlöslichen Azofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 5. April 1896.

Bisher konnte man nur Azofarbstoffe, welche durch Färben der unlöslichen Producte auf der Faser fixirt werden, nachträglich weiss ätzen. Bei Versuchen, die auf der Baumwollfaser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe zu ätzen, ergab sich der Uebelstand, dass man hierbei nie ein reines Weiss erhält, da die gebildeten Spaltungsproducte, z. B. bei p-Nitranilinroth, Para-Phenylendiamin und Amidonaphtol, in der Faser bleiben und dort, durch spätere Oxydation oder Verharzung theilweise fixirt, dunkle Körper bilden, welche ohne Beschränkung der Farbe und Waare nicht zu entfernen sind. Man war daher, wenn es sich um die Herstellung von Aetzdruckartikeln handelte, auf die Verwendung von direct ziehenden Farbstoffen beschränkt, obwohl dieselben den in der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffen in Bezug auf Wasch-, Seifen-, Säure- und Lichtechtheit weit nachstehen.

Unser neues Aetzverfahren beruht nun auf der interessanten Beobachtung, dass die Zinnsalzätze dann zur vollen Wirkung gelangt, wenn ihr ein Körper, wie Acetin, Glycerin etc., zugefügt wird, welcher geeignet ist, den in der Faser erzeugten unlöslichen Farbstoff in Lösung zu bringen. Zwar wurde auch schon früher beim Aetzen löslicher Farbstoffe (vergl. Lehne's Färberzeitung 1894/95, S. 249) der Zinkstaub-Bisulfitätze Glycerin zugefügt, allein dieser Zusatz, welcher für die Herbeiführung der Aetzwirkung in jenen Fällen ganz bedeutungslos war, erfolgte nur, um die Aetzfarbe geschmeidiger zu machen. Auch die glycerinhaltige Zinkstaub-Bisulfitätze lieferte indessen bei den unlöslichen Azofarbstoffen kein brauchbares Resultat. Es war daher nicht vorauszusehen, dass der Zusatz derartiger Lösungsmittel, wie Acetin, Glycerin, bei der Zinnsalzätze eine gute Aetzwirkung ermöglichen würde. Der Aetzvorgang vollzieht sich hier offenbar so, dass durch das Lösungsmittel an der bedruckten Stelle ein Theil des Farblackes in Lösung gebracht, dieser gelöste Theil durch das Zinnsalz ersetzt und so allmälig die Stelle weiss geätzt wird. Die gebildeten Spaltungsproducte bleiben dabei in Lösung und können durch nachheriges Auswaschen, eventuell schwaches Säuern oder Seifen leicht entfernt werden.

Durch zweckmässige Chargirung und Zusammenstellung der Aetzfarbe kann die Bildung von Hydrocellulose und damit die Corrosion der Baumwollfaser ganz vermieden werden. Die Unbrauchbarkeit der Zinkstaub-Bisulfitätze trotz Anwendung von Glycerin ist, wie sich jetzt zeigt, darauf zurückzuführen, dass diese Aetze als solche für diese unlöslichen Farbstoffe ungeeignet ist. Als für unsere Zwecke gut geeignete Substanzen führen wir insbesondere folgende Lösungsmittel an:

Glyceride flüchtiger und nicht flüchtiger Säuren, z. B. Acetine, Chlorhydrine, Tartrine, Tartracetine, schwer flüchtige Alkohole (z. B. Amylalkohol, Glycerin), organische Säuren, z. B. Lävulinsäure, Diäthylweinsäure und Ester organischer Säuren, z. B. Lävulinsäureester, Citronensäure-Triäthylester.

Die Arbeitsweise, welche wir benutzen, ist z. B. folgende:

Man druckt auf Paranitranilinroth für Aetzweiss eine Zinnsalzätzfarbe, welche 50 bis 150 g von einem der oben genannten Lösungsmittel, sowie Acetate und Citrate von Ammoniak oder Alkalien zur Sicherung gegen Corrosion, sowie Verdickungsmittel, z. B. Weizenstärke, Dextrin oder Gummi, enthält. Nach dem Drucken und Trocknen dämpft man 5 bis 10 Minuten, passirt dann durch heisses Wasser oder verdünnte Salzsäure, wäscht gut und behandelt eventuell noch kurze Zeit in einer verdünnten, sauren Chlorkalklösung, um der Farbe den beim Dämpfen angenommenen bräunlichen Stich zu nehmen. Auch Trockenchloren auf der Trommel erfüllt diesen Zweck. Durch Zusatz von Farbstoffen, welche die Einwirkung der Aetze ertragen und sich mit Zinn fixiren, gelingt es, Buntätzen zu erzielen, so z. B. liefert Kreuzbeerenextract mit oder ohne Zusatz von Anilinfarben ein Gelb.

Man kann auch das Gewebe vor dem Bedrucken mit Tannin präpariren und der Aetzfarbe Anilinfarbstoffe beifügen, oder man kann direct Tanninfarben mit dem Aetzmittel vermischt drucken.

Die Weissätze wirkt wie jede reducirende Farbe, auch gleichzeitig als Reserve unter Dampfanilinschwarz, welches entweder gleichzeitig oder in einer besonderen Operation darüber gedruckt wird und sich beim Dämpfen entwickelt, so dass man grosse Mannigfaltigkeit in der Ausführung des neuen Artikels erzielen kann.

Patentanspruch: Verfahren zum Aetzen von in der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben, wie von p-Nitranilinroth, darin bestehend, dass man Aetzfarben, welche Lösungsmittel für den zu ätzenden Farbstoff und Zinnoxydulsalze als Reductionsmittel enthalten, aufdruckt und die Aetze in üblicher Weise durch Dämpfen zur Wirkung bringt.

Nr. 95856. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Amidoazofarbstoffes aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53076.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 91283 vom 6. December 1892.

Vom 16. Januar 1896.

In der Patentschrift Nr. 91283 ist eine Anzahl Amidoazofarbstoffe beschrieben, welche durch Reduction der aus Nitraminen und Amidonaphtolsulfosäure G gebildeten Monoazofarbstoffe erhalten werden.

Bei der Weiterverfolgung der durch das genannte Patent geschützten Erfindung wurde gefunden, dass man ebenfalls zu einem sehr werthvollen Farbstoff gelangt, wenn man an Stelle der im Hauptpatent genannten Nitramine die o-Sulfosäure des p-Nitranilins benutzt.

Die Darstellungsweise des neuen Farbstoffes ist analog derjenigen der Farbstoffe des Patentes Nr. 91283.

Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar; seine wässerige Lösung ist fuchsinroth und wird durch Zusatz von Ammoniak ein wenig blaustichiger. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit brauner Farbe, die nach dem Verdünnen mit Wasser bräunlich roth wird. 1 proc. auf Wolle gefärbt, liefert der Farbstoff ein schönes alkaliechtes blaustichiges Roth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blaurothen Amidoazofarbstoffes, welcher zwei freie Amidogruppen enthält, darin bestehend, dass man die im Anspruch des Patentes Nr. 91283 genannten Diazoverbindungen durch die Diazoverbindung der p-Nitranilin-o-sulfosäure ersetzt.

Nr. 95942. Cl. 8. Verfahren zur Darstellung alkali-, walk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 27. November 1896.

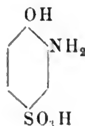
Im Hauptpatente ist ein Verfahren beschrieben, durch Oxydation von Azofarbstoffen aus diazotirten 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren und α-Naphtylamin auf der Wollfaser alkali-, walk- und lichtechte braune Farbstoffe herzustellen.

Wir haben nun gefunden, dass die in ihrer Constitution ähnlichen Azofarbstoffe, welche durch Kuppelung von α-Naphtylamin mit der Diazoverbindung von solchen Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren entstehen, deren Oxy- und Amidogruppe benachbart sind, sich in gleicher Weise auf der Faser zu sehr echten braunen Farbstoffen mit Hülfe von Chromaten oder Chromsäure oxydiren lassen. Das Verfahren ist dasselbe, wie es im Hauptpatente beschrieben wurde, nur ist es durch das bessere Egalisirungsvermögen der hier angewendeten Farbstoffe ermöglicht, auch sehr helle, braune Farben herzustellen. Die erzielten Eigenschaften bezüglich Walke, Wäsche, Alkali- und Lichtwirkung sind dieselben, wie sie mit den 1-8-Amidonaphtolsulfosäurefarbstoffen erzielt werden.

Wir erläutern das Verfahren an folgendem Beispiel:

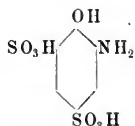
Braun auf 50 kg Wollgarn.

Das Farbbad wird mit der etwa 50fachen Wassermenge, bezogen auf das Wollgewicht, 2 kg Schwefelsäure, 10 kg Glaubersalz und 2 kg von dem Farbstoff, welcher durch Einwirkung diazotirter 2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure auf

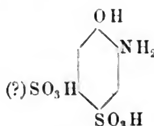


α-Naphtylamin entsteht, bestellt.

Man geht mit dem vorher gereinigten Garn nahe bei Kochhitze ein, treibt rasch zum Kochen und kocht etwa eine Stunde bei entsprechendem Hantiren; hierauf wird das Garn aufgeschlagen, die Lösung von 1,5 kg Kaliumbichromat zugesetzt, wieder eingegangen und durch weiteres dreiviertel- bis einstündiges Kochen die Farbe entwickelt. Als weitere Beispiele der in unserem Verfahren benutzten Azofarbstoffe führen wir die Einwirkungsproducte der Diazoverbindung nachstehend bezeichneter Sulfosäuren auf α-Naphtylamin an:

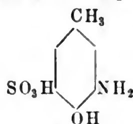


2-Amido-1-phenol-4-6-disulfosäure

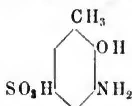


2-Amido-1-phenol-4(?)-disulfosäure

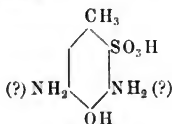
(welche sich bei der Reduction der 2-Nitro-1-phenol-4-sulfosäure mit Bisulfit als Nebenproduct der Monosulfosäure bildet).



3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure



3-Amido-2-kresol-5-sulfosäure



5- (oder 3 [?])-Amido-4-kresol-2-sulfosäure

(aus 4-Kresol-2-sulfosäure durch Nitriren und Reduciren).

Die betreffenden Azofarbstoffe färben die Wolle im sauren Bade trübe gelborange bis rothorange, und zwar sind die so erhaltenen Färbungen nicht walkecht und sehr säureempfindlich. Durch die nachträgliche Oxydation mit Chromsäure auf der Faser geht eine sehr tiefgreifende Reaction vor sich; die orangen Farbstoffe werden in dunkelbraune Körper übergeführt, welche sich nunmehr, wie oben erwähnt, durch hervorragend grosse Licht-, Alkali-, Säure-, Wasch- und Walkechtheit auszeichnen.

Patentanspruch: Ersatz der im Hauptpatent angewendeten 1-8-Amidonaphtolsulfosäurefarbstoffe durch diejenigen Azofarbstoffe, welche durch Kuppelung von α-Naphtylamin mit der Diazoverbindung solcher Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren entstehen, deren Oxy- und Amidogruppe benachbart sind.

Nr. 95987. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diamidoäthenyldiphenylamidin.

Dr. Axel Aubert in Torda (Siebenbürgen) und Dr. Ernst Täuber in Berlin.

Vom 4. April 1897.

Die Reduction des Dinitroäthenyldiphenylamidins zu der entsprechenden Amidoverbindung ist bisher vergeblich versucht worden. Biedermann (Ber. 7, 541) erhielt bei seinen Reductionsversuchen nur p-Phenylendiamin.

Es wurde nun gefunden, dass, wenn man die Reduction bei Gegenwart starker Säuren ausführt, in der That unter Spaltung des Molecüls nur p-Phenylendiamin erhalten wird, dass man dagegen die gesuchte

Amidoamidinbase erhält, wenn man die Reduction in neutraler, schwach essigsaurer oder alkalischer Flüssigkeit vornimmt.

Beispiel I.

30 Gewthle. fein gepulverten Dinitroäthenyldiphenylamidins werden mit 40 Gewthln. Eisenpulver gemischt und die Mischung mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt. Dann werden etwa 2 Proc. der angewendeten Nitroverbindung an 50 Proc. Essigsäure zugefügt und die Masse weiter umgerührt. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, so dass man, wenn die Reaction zu heftig wird, die Mischung abkühlen muss. Hat die freiwillige Erhitzung aufgehört, so erwärmt man noch einige Zeit im kochenden Wasserbade. Dann macht man die Reactionsmischung mit Kalkmilch oder mit Soda schwach alkalisch und extrahirt sie mit heissem Alkohol. Die wässerig-alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten die Base in Krystallen ab.

Beispiel II.

30 Gewthle. Dinitroäthenyldiphenylamidin werden mit 50 Gewthln. Alkohol zu einem Brei verrieben, dann werden 145 Gewthle. krystallisirten Schwefelnatriums, die vorher im Krystallwasser geschmolzen worden sind, zugefügt und die Mischung im geschlossenen Gefäss oder unter Rückflusskühlung so lange unter Umrühren im kochenden Wasserbade erwärmt, bis eine Probe nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Essigsäure ohne Rückstand löslich ist. Nach dem Abkühlen fügt man noch kaltes Wasser zu der Mischung hinzu und isolirt die rohe Amidinbase durch Filtration. Durch Lösen in Säure und Fällen mit Ammoniak kann man die Verbindung reinigen.

Bei der Reduction mittelst Eisen und einer kleinen Menge Essigsäure tritt, kurz nachdem die Reaction begonnen hat, neutrale und schliesslich alkalische Reaction der Mischung ein, da das entstehende Diamidoamidin eine sehr kräftige, in H_2O ein wenig lösliche Base ist, deren Lösung rothes Lackmuspapier blau färbt und welche Eisenoxydul aus seinen Salzen niederschlägt. Thatsächlich vollzieht sich also die einmal eingeleitete Reaction auch in neutraler Lösung, aber das stark basische Reductionsproduct ruft, wenn es nicht durch Säure abgestumpft wird, eine alkalische Reaction der Reductionsmischung hervor.

Das Diamidoäthenyldiphenylamidin bildet kleine Krystalle, die in reinem Zustande farblos, aber sehr geneigt sind, eine schwach röthliche oder gelbliche Farbe anzunehmen. Sie enthalten Krystallwasser, welches auch bei 100° noch theilweise festgehalten wird. Die Base beginnt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 130° zu sintern und schmilzt dann bei 145° vollständig. Sie ähnelt hierin dem p-Phenylendiamin, unterscheidet sich aber von diesem dadurch sehr scharf, dass sie in saurer Lösung bei Gegenwart von H_2S mit Eisenchlorid keinen Farbstoff liefert. Beim Versuch, die Base zu destilliren, zersetzt sie sich und liefert unter theilweiser Verkohlung und Entwickelung von Acet-

amidgeruch ein Destillat, in welchem durch die Reaction mit H_2S und Eisenchlorid p-Phenylendiamin nachgewiesen werden kann. Das Diamidoäthenyldiphenyldiamin soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidoäthenyldiphenylamidin, darin bestehend, dass man Dinitroäthenyldiphenylamidin in schwach essigsaurer oder alkalischer Flüssigkeit reducirt.

Nr. 95988. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Hülfe von $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 29. August 1894.

In der Patentschrift Nr. 80003 ist gezeigt, dass die $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure an Stelle der γ-Amidonaphtolsulfosäure in dem Verfahren des Patentes Nr. 55648 und seiner Zusätze verwendet werden kann.

Es wurde nun gefunden, dass die $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, die durch Behandlung der $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure mit Schwefelsäure bei 140 bis 150° C. erhalten wird, sich jener früher angewendeten Disulfosäure ganz analog verhält und dass sich aus derselben Farbstoffe vom Charakter des Diaminschwarz herstellen lassen.

Sie verbindet sich in alkalischer Lösung mit Tetrazodiphenyl und seinen Analogen zu blauschwarzen Farbstoffen. Lässt man äquivalente Mengen der Säure und der Tetrazoverbindung in alkalischer Lösung auf einander einwirken, so entsteht ein reactionsfähiger Zwischenkörper, der entweder direct weiter mit anderen Componenten zu gemischten Disazofarbstoffen verarbeitet oder nach nochmaliger Diazotirung mit Phenolen oder Aminen combinirt werden kann.

Die Farbstoffe aus der $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure sind leichter löslich als diejenigen des Patentes Nr. 55648 aus γ-Amidonaphtolsulfosäure und eignen sich daher besser für die Färberei auf mechanischen Apparaten (Copsfärberei), sie ziehen ferner gleichmässiger auf und lassen sich daher zum Nuanciren sowie zur Herstellung von Umfärbungen auf Stoff besonders vortheilhaft verwenden.

Von den aus Amidonaphtoldisulfosäure H erhältlichen Disazofarbstoffen (Patente Nr. 70201 und Nr. 74593) unterscheiden sie sich durch ihre Nuance. So färbt z. B. der symmetrische Tolidinfarbstoff aus der neuen Säure blauschwarz, während das entsprechende Derivat der H-Säure, das bekannte Diaminblau 3 B, ein klares grünliches Blau färbt.

Sehr bedeutend tritt ferner die Verschiedenheit hervor, wenn man die verschiedenen Producte in Substanz oder auf der Faser diazotirt. Wie in der Patentschrift Nr. 71487 beschrieben, liefert bei dieser Weiterentwickelung z. B. der oben erwähnte H-Säure-Tolidinfarbstoff graue Farbstoffe (vergl. die amerikanische Patentschrift Nr. 516203, *Gray azo dye*), während die Combination aus $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure eine Steigerung der Tiefe nach Blauschwarz ergiebt. Diese an den einfachen Farbstoffen am besten zu beobachtenden Unterschiede treten in ganz analoger Weise auch bei den gemischten Combinationen auf; so liefert z. B., wie in der Patentschrift Nr. 75762 beschrieben, der Farbstoff aus Benzidin, H-Säure und Phenol bei der Entwickelung ein Gelbbraun (vergl. die amerikanische Patentschrift Nr. 514931, *Brown azo dye*), während bei Anwendung der $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure ein bräunliches Violett erhalten wird. Durch Einführung dieser Säure erfährt sonach die Farbenscala der herstellbaren leicht löslichen Combinationen der Diaminfarbengruppe eine werthvolle Erweiterung.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 64 kg $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure eingetragen. Nach einigen Stunden ist der fertig gebildete Farbstoff in Form blauer Flocken ausgeschieden. Er färbt Baumwolle blauschwarz. Die Färbungen können durch Diazotirung und Entwickelung mit β-Naphtol, m-Phenylendiamin etc. vollkommen waschecht gemacht werden.

Dem Benzidinfarbstoff völlig analog verhalten sich die Farbstoffe aus Tolidin oder Dianisidin.

Beispiel II.

Die Tetrazoverbindung aus 21,2 kg o-Tolidin wird rasch mit der alkalischen Lösung von 32 kg $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure vermischt. Der hierbei entstehende Zwischenkörper ist rothviolett und schwer löslich. Man giebt dann eine Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist der fertig gebildete Farbstoff als schwarzer Niederschlag ausgeschieden. Er färbt Baumwolle blauschwarz.

Analoge Farbstoffe erhält man bei Anwendung anderer Paradiamine, wie Tolidin, Dianisidin, Diamidoazobenzol.

An Stelle der γ-Amidonaphtolsulfosäure können mit Vortheil verwendet werden Salicylsäure, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin.

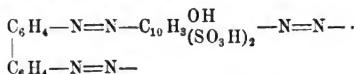
Die Nuancen dieser Combinationen sind die folgenden:

1 Mol. Tetrazoverbindung combinirt mit 1 Mol. $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure und
1 „ Salicylsäure färbt Baumwolle grünschwarz,

1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure färbt Baumwolle blau,
1 „ m-Phenylendiamin färbt Baumwolle schwarzviolett,
1 „ α-Naphtylamin färbt Baumwolle violettschwarz.

Beispiel III.

18,4 kg Benzidin werden tetrazotirt und, wie oben beschrieben, mit 32 kg $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure zum Zwischenkörper verbunden. Nach beendeter Reaction wird mit Salzsäure angesäuert und danach 7 kg Nitrit hinzugefügt. Nach einigen Stunden ist die violette Farbe des Niederschlages in Rothbraun übergegangen und es ist der folgende Körper entstanden:



Diese Tetrazoverbindung lässt sich zu symmetrischen und gemischten Trisazofarbstoffen verarbeiten. Trägt man sie in die alkalische Lösung von 48 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure ein, so entsteht ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwarz färbt.

An Stelle von Benzidin können mit gleichem Erfolge andere Paradiamine, namentlich Tolidin, p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin verwendet werden.

Ersetzt man die γ-Amidonaphtolsulfosäure durch andere Componenten, so entstehen Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften und nur etwas abweichenden Nuancen. So erhält man mit:

Phenylendiamin . . . . grünschwarz,
Toluylendiamin . . . . grünschwarz,
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure . . . blauschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Dis- und Trisazofarbstoffen unter Verwendung der in der Patentschrift Nr. 84952 beschriebenen $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure als mittel- oder endständige Componente, darin bestehend, dass man diese Säure in alkalischer Lösung zu folgenden Combinationen kuppelt:

a) 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenoläther mit 2 Mol. $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure;
b) 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazodiphenylamin mit 1 Mol. $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure, Salicylsäure, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin;
c) 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazophenylen, Tetrazodiphenylamin mit 1 Mol. $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure; das Product wird weiter diazotirt und mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure, Phenylendiamin, Toluylendiamin, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure combinirt.

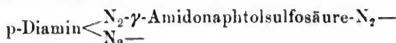
Nr. 95989. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 64398 vom 21. November 1890.

Vom 6. December 1894.

Durch das Patent Nr. 64398 ist die Herstellung von Farbstoffen geschützt, welche durch Vereinigung der dort beschriebenen Tetrazokörper der Constitution:



$$\text{p-Diamin} < \begin{matrix} N_2\text{-}\gamma\text{-Amidonaphtolsulfosäure-}N_2\text{—} \\ N_2\text{—} \end{matrix}$$

mit Aminen oder Phenolen entstehen.

Die vorliegende Erfindung hat die Herstellung einer Anzahl weiterer Ausführungsformen des patentirten Verfahrens zum Gegenstande. Es hat sich gezeigt, dass von den beiden Diazogruppen jener Tetrazokörper die von der Amidogruppe der γ-Säure herrührende die bei Weitem reactionsfähigere ist. Man hat es daher vollständig in der Hand, beliebige Componenten mit der einen oder anderen Seite des unsymmetrischen Moleculs zu verbinden. Besonders vortheilhafte Wirkungen lassen sich auf diesem Wege erreichen, wenn man den γ-Säure-Ast des Zwischenkörpers mit einer Sulfosäure und die frei gebliebene Diazogruppe des Paradiamins mit einer unsulfirten Componente verbindet. Die Intensität und namentlich auch die Waschechtheit solcher Combinationen ist trotz ihrer guten Löslichkeit ausgezeichnet.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel I.

Die nach den Angaben der Patentschrift Nr. 64398 gewonnene Tetrazoverbindung des Zwischenkörpers aus 24,4 kg Dianisidin und 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure wird in essigsaurer Lösung mit der Lösung des Natronsalzes von 22,5 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure vermischt. Der Zwischenkörper ist nach einigen Stunden fertig gebildet; man giebt dann eine Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin hinzu und übersättigt zum Schluss mit Sodalösung. Hierbei scheidet sich das Natronsalz des Farbstoffes aus. Er färbt Baumwolle tiefschwarz.

Gleichfalls Baumwolle direct tiefschwarz färbende Combinationen erhält man z. B. bei Anwendung von:

β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure,
β-Naphtylamindisulfosäure R, α-Naphtylamin-β-disulfosäure,

oder: 15 kg Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Aus dem

gebildeten Azokörper wird in bekannter Weise die Acetylgruppe entfernt und der Diamidoazokörper tetrazotirt; die Tetrazoverbindung wird in sodaalkalischer Lösung mit 25 kg β_1-naphtol-β_3-sulfosaurem Natron zusammengebracht. Zu dem sofort entstehenden, violettschwarz gefärbten Zwischenkörper setzt man die Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin. Der gebildete Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz.

Verwendet man an Stelle der Schäffer'schen Säure z. B. die

β-Naphtol-δ-disulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure,

so erhält man Farbstoffe von gleichen Färbeeigenschaften.

Statt des Dianisidins oder p-Phenylendiamins können in dem beschriebenen Verfahren mit analogem Erfolge andere p-Diamine, insbesondere Tolidin, Diamidodiphenylamin, Verwendung finden.

Patentanspruch: Die Ausführungsformen des durch Patent Nr. 64398 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Dianisidin, Tolidin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt werden mit 1 Mol. β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_4- oder -β_3-sulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, α-Naphtylamin-β-disulfosäure, β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, β-Naphtol-δ-disulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

Nr. 96017. Cl. 8. Verfahren zur Nachahmung im Garn gefärbter bunter Gewebe mittelst auf der Faser entwickelter Azofarben.

Paul Dosne in Agliè (Italien).

Vom 19. December 1896.

Die durch Umsetzung einer Diazoverbindung mit Alkaliphenylaten oder gewissen Aminen in saurer Lösung auf der Gewebefaser erhaltenen Azofarbstoffe lassen sich besonders schwer auf Garn fixiren, wobei es gleichgültig ist, ob die Garne in Strähnen oder in Wickeln (Cops) zur Behandlung gelangen. Bei dem vorliegenden Verfahren soll nun dieser Uebelstand dadurch vermieden werden, dass man die Kette eines Gewebes vor dem Weben mit einem der zur Bildung des Azofarbstoffes erforderlichen Bestandtheile tränkt und den anderen Bestandtheil nach dem Verweben der Kette durch Tränken des Gewebes mit der Lösung des Bestandtheils oder durch Aufdrucken aufbringt. Es geht also aus der Entwickelungsküpe ein Gewebe hervor, welches aus einer gefärbten Kette bezw. mehreren verschiedenartig gefärbten Ketten und einem nicht gefärbten Schuss besteht.

Da diese Wirkung augenblicklich erfolgt, so kann die Färbung des Schusses unmittelbar nach der Entwickelung der Kette vorgenommen werden. Beide Vorgänge können mithin in ununterbrochener

Folge mittelst eines einzigen Apparates ausgeführt werden. Das Gewebe wird zunächst der Breite nach durch eine die Entwickelungsflüssigkeit enthaltende Flotte hindurchgezogen und alsdann in eine mit Haspel versehene Küpe eingebracht, welche eine Lösung von zur Färbung des Schusses dienenden substantiven Farbstoffen von dem jeweils gewünschten Wärmegrade enthält. Es ist jedoch erforderlich, zwischen beiden Vorgängen eine Waschung in geeigneter Weise vorzunehmen.

Gegenüber bekannten Verfahren, Ketten für Gewebe mit Metallbeizen vorzubehandeln, und die Ausfärbung nach dem Verweben vorzunehmen (vergl. z. B. Patentschriften Nr. 63884, 65785, 70144 und 70145), besteht das Wesen der Erfindung in der Anwendung des in diesem Verfahren liegenden Erfindungsgedankens auf Azofarbstoffe in der Weise, dass man die Kette mit einer der bei der nachfolgenden Entwickelung den unlöslichen Azofarbstoff auf dem Gewebe erzeugenden Componenten (Bestandtheile) tränkt, welcher Vorgang, falls die Gewebe eine geschlichtete Kette erhalten sollen, gleichzeitig mit dem Schlichtprocesse und in der die Schlichte enthaltenden Flotte vorgenommen wird. Es wird hierdurch der Vortheil erreicht, dass die Entwickelung der Kette augenblicklich erfolgt, was eine sehr grosse Beschleunigung der Ausführung ermöglicht.

Man kann das Verfahren mit dem gleichen Ergebniss auch in der Weise ausführen, dass man die Entwickelungsflotte, anstatt mit derselben die Kette zu tränken (foulardiren), zweckmässig in etwas gedickter Consistenz auf die Gewebekette aufdruckt. Unmittelbar nach diesem Vorgange kann das Gewebe eventuell noch mit einer zweiten, von der ersten verschiedenen Entwickelungsflotte bedruckt werden.

Die Ausführungsweise der einzelnen Vorgänge möge durch folgende Beispiele erläutert werden, welche nicht alle Möglichkeiten umfassen, sondern nur einen Hinweis auf die zahlreichen Verwendungsarten des Verfahrens bilden sollen.

1. Die Kette wird mit einer Lösung von 20 g β-Naphtolnatrium auf 1 Liter Schlichte präparirt und nach dem Verweben das Farbmuster durch eine Lösung von Diazo-Paranitranilin in rother Farbe entwickelt, worauf eine Ausfärbung des Schusses in gelber Farbe durch Chrysophenin erfolgt.

2. Eine Kette wird zwecks Braunfärbung mit α-Naphtolnatrium, eine andere zwecks Rothfärbung mit β-Naphtolnatrium und eine dritte mit einer ein Kupfersalz enthaltenden Lösung von β-Naphtolnatrium zur Erzeugung einer braunschwarzen, der Farbe des Catechus ähnlichen Färbung präparirt, worauf das ganze Gewebe mit einer Lösung von Diazo-amidoazobenzol behandelt und der Schuss in gelber Farbe durch Chrysamin ausgefärbt wird.

3. Die Kette für das Gewebe wird mit β-Naphtolnatrium präparirt, worauf nach dem Verweben eine Entwickelung mit Diazo-α-

naphtylamin in braunrother Farbe und eine Ausfärbung des Schusses mit Diamingrün folgt.

4. Die Kette wird mit β-Naphtolnatrium präparirt und mit einer verdickten Lösung von Tetrazodiphenylchlorid (diazotirtem Benzidin) bedruckt, worauf das Gewebe durch diazotirtes Paranitranilin hindurchgezogen wird.

5. Die Kette wird mit einer Lösung von Azophorroth oder einer beständigen Diazoverbindung präparirt und das Farbmuster nach dem Verweben durch eine Lösung von β-Naphtolnatrium entwickelt.

6. Die Kette wird, wie bei Beispiel 4., mit einer oder mehreren beständigen Diazoverbindungen und nach dem Verweben stellenweise mit α-Naphtolnatrium bezw. mit einem anderen Entwickler bedruckt, worauf das ganze Gewebe durch eine Lösung eines anderen Entwicklers gezogen wird.

Bei den Ausführungen nach Beispiel 4. und 5. kann das Gewebe noch durch eine Lösung eines directen Farbstoffes gefärbt werden.

Patentanspruch: Verfahren der Benutzung von Azofarbstoffen zur Nachahmung im Garn gefärbter bunter Gewebe, darin bestehend, dass man die Kette für ein Gewebe mit einer der zur Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffes erforderlichen Componenten behandelt, während die andere Componente nach dem Verweben der Kette durch Ausfärben oder Aufdrucken aufgebracht wird.

Nr. 96057. Cl. 8. Herstellung eines rosafarbigen Azofarbstoffes auf der Faser aus β-Naphtol und α_1-Nitro-β_1-naphtylamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 1. Juni 1897.

Seit Einführung der Azofarben in die Färberei und Druckerei war das Bestreben stets dahin gerichtet, den Kreis der herstellbaren Nuancen zu erweitern und möglichst echte Farben zu erzeugen. Zur Herstellung von Rosanuancen durch Kuppelung von Diazokörpern mit Naphtolen musste man bisher das Nitrophenetidin benutzen; versuchsweise hat man wohl auch o-Anisidin benutzt, erzielte damit aber gelbere, weniger seif- und sodaechte Farben als mit dem Nitrophenetidin, dessen hoher Preis einer ausgedehnteren Anwendung im Wege stand.

Wir haben nun gefunden, dass die Diazoverbindung des α_1-Nitro-β_1-naphtylamins auf β-Naphtolgrund ein Orange liefert, welches, bei 60° C. geseift, in ein sehr schönes Rosa übergeht, welches in der Nuance blaustichiger als das Nitrophenetidin-Rosa ist und dieses in Bezug auf Echtheit gegen kochende Seife und Licht noch übertrifft.

Man kann sowohl von der Base ausgehen, indem man sie nach der folgenden Vorschrift diazotirt, als auch zuerst nach dem Verfahren

unseres D. R.-P. Nr. 85387 ihre Diazoverbindung in haltbare feste Form bringen und diese anwenden.

Beispiel: 94 g Nitro-β-naphtylamin werden in 130 ccm Nitritlösung (vierfach normal) und 150 ccm H_2O gut angerührt und diese Mischung in 150 ccm HCl und 500 g Eis und Eiswasser unter gutem Rühren eingetragen. Man filtrirt und stellt auf 1250 ccm ein. Zum Druck fügt man 2500 g Traganthverdickungen und neutralisirt mit der Lösung von 150 g essigsaurem Natron in 1250 ccm H_2O. Man erhält so 5 Liter Farbe. Man druckt auf mit Naphtol präparirte Waare, wäscht und seift zur Entwickelung der Farbe eine halbe Stunde bei 60° C. (mit 2 g Seife auf je 1 Liter).

Patentanspruch: Verfahren zur Anwendung von α_1-Nitro-β_1-naphtylamin bezw. der nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 85387 hergestellten Diazoverbindung desselben für die Erzeugung von echten Rosafärbungen in der Faser durch Kuppelung mit β-Naphtol in der Weise, dass die ursprüngliche Orangefärbung des Azofarbstoffes durch heisses Seifen in die Rosafärbung übergeführt wird.

Nr. 96083. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer secundärer Disazofarbstoffe aus α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 9. December 1892.

Farbstoffe, die Wolle in dunkeln, besonders schwarzen Tönen ohne Beize anzufärben vermögen, wurden bisher fast ausschliesslich in der Weise dargestellt, dass Amidoazoverbindungen (wie z. B. Sulfosäuren des Amidoazobenzols, Benzolazonaphtylamins oder Amidoazonaphtalins), welche allgemein durch Einwirkung diazotirter Amidosulfosäuren auf primäre Amine entstehen, diazotirt und die so erhaltenen Diazoproducte mit Naphtolen, Dioxynaphtalinen und deren Sulfosäuren, mit m-Phenylendiamin oder dessen Alkyl- bezw. Phenylderivaten, mit α- und β-Naphtylamin oder deren Alkyl- und Phenylderivaten combinirt wurden. Analoge Farbstoffe, welche Sulfosäuren der Naphtylamine an letzter Stelle enthalten, sind bisher nicht verwendet worden. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass durch Einwirkung der oben erwähnten diazotirten Amidoazoverbindungen auf die am meisten gebräuchlichen Naphtylaminsulfosäuren werthlose braune bis rothbraune Farbstoffe erzielt werden.

Es wurde nun gefunden, dass speciell eine Naphtylaminsulfosäure, nämlich die α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure (α-Naphtylaminmonosulfosäure S), eine bemerkenswerthe Ausnahme macht, indem diese beim Kuppeln mit Diazoderivaten von Amidoazoverbindungen technisch werthvolle dunkelbraune, violettschwarze, blauschwarze bis reinschwarze

Farbstoffe giebt. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen neben der Intensität ihrer Nuancen noch den Vorzug, in neutralem Bade auf ungebeizter Wolle zu ziehen und, sofern man von Monosulfosäuren der Amidoazoproducte ausgeht, auch vollständig walkechte Färbungen zu liefern.

Die Darstellung dieser neuen secundären Disazofarbstoffe erfolgt in der allgemein üblichen Weise. Im Speciellen werden in den folgenden Beispielen die Combinationen aus α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoproducten von typischen Vertretern der beiden in diesem Verfahren zur Verwendung gelangenden Gruppen von Amidoazoverbindungen beschrieben.

Beispiel I.

Farbstoff aus Benzolazo-α_1-naphtylamin-β_4-monosulfosäure + α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin in salzsaurer Lösung erhaltene Diazobenzollösung lässt man in eine Auflösung von 24,5 kg α_1-naphtylamin-β_4-monosulfosaurem Natron in etwa 5000 Liter Wasser einfliessen und diazotirt die so entstandene Amidoazoverbindung (Benzolazo-α_1-naphtylamin-β_4-monosulfosäure) mittelst 7 kg Nitrit in salzsaurer Lösung. Beim Eintragen des abfiltrirten Diazoproductes in eine Auflösung von 24,5 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure in ca. 5000 Liter Wasser entsteht der neue Farbstoff, dessen Bildung nach kurzer Zeit beendigt ist. Derselbe wird auf bekannte Weise isolirt und liefert auf Wolle blauschwarze Nuancen.

Beispiel II.

Farbstoff aus Amidonaphtalin-azo-salicylsäure + α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

32,9 kg des Natronsalzes der α-Amidonaphtalin-azo-salicylsäure (aus diazotirter p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin) werden in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Das so gebildete Diazoproduct wird abfiltrirt und in eine Auflösung von 24,5 kg α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron in ungefähr 5000 Liter Wasser eingetragen. Der Farbstoff, dessen Bildung innerhalb kurzer Zeit beendet ist, wird ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Auf Wolle erzeugt derselbe ein Schwarz.

Beispiel III.

Farbstoff aus Amidonaphtalin-azo-β_1-naphtalin-β_3-monosulfosäure + α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

22,3 kg β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure werden in üblicher Weise mit 7 kg Nitrit diazotirt. Die fertig gebildete Diazoverbindung trägt man in eine Auflösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in ca. 500 Liter Wasser ein. Nach längerem Stehen — schneller beim

Erwärmen unter Zusatz von essigsaurem Natron — ist die Bildung der Amidoazoverbindung (Amidonaphtalin-azo-β_1-naphtalin-β_3-monosulfosäure) fertig. Dieselbe wird abfiltrirt und in ca. 500 Liter Wasser unter Zusatz von 4 kg Natron gelöst. Nach Zusatz einer concentrirten wässerigen Lösung von 7 kg Nitrit werden ca. 30 kg Salzsäure (21° B.) hinzugefügt. Die so entstehende hellbraun gefärbte Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren unter Umrühren in eine Auflösung von 24,5 kg α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron eingetragen. Nach längerem Stehen wird der fertige Farbstoff ausgesalzen und durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt Wolle schwarz.

Nach dem durch die obigen Beispiele erläuterten Verfahren erhält man auch die übrigen Farbstoffe. Benutzt man in Beispiel I. an Stelle des aus diazotirtem Anilin und α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure entstehenden Amidoazoproductes analoge Verbindungen, z. B. die aus den Homologen des Anilins bezw. aus Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Amidoverbindungen mit der genannten α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure oder die aus den Diazoverbindungen von aromatischen Aminen und substituirten Aminen mit α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, α-Naphtylamin bezw. ähnlichen Amidoderivaten der Naphtalinreihe entstehenden Amidoazoproducte, so resultiren in gleicher Weise die analogen Farbstoffe. Ebenfalls kann in Beispiel II. die Amidonaphtalinazosalicylsäure durch analoge, aus diazotirten Amidocarbonsäuren bezw. Substitutionsproducten derselben mit α-Naphtylamin oder Derivaten desselben entstehende Amidoazoverbindungen ersetzt werden. In Beispiel III. lassen sich schliesslich anstatt der dort an erster Stelle benutzten β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure auch andere Naphtylaminsulfosäuren, sowie α- oder β-Naphtylamin bezw. Derivate derselben verwenden, und in gleicher Weise kann das dort als zweite Componente benutzte α-Naphtylamin durch seine Derivate, z. B. α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, ersetzt werden.

Behufs Charakteristik der nach vorstehendem Verfahren entstehenden Farbstoffe sind in der Tabelle auf folgender Seite für eine Reihe typischer Vertreter dieser Farbstoffe die auf Wolle in neutralem Bade erhaltenen Nuancen zusammengestellt.

Die mittelst dieser Farbstoffe erhaltenen Nuancen sind durch ihre Echtheit und Intensität besonders ausgezeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer Wolle in saurem und neutralem Bade färbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoderivaten der nachstehenden Amidoazoverbindungen combinirt:

a) Amidoazoverbindungen aus diazotirtem Anilin + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure gemäss Patent Nr. 83572, Anspruch I., bezw. α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure,

b) Amidoazoproducte, welche beim Kuppeln von α-Naphtylamin mit den Diazoderivaten von Amidobenzolsulfosäure, p-Amidosalicylsäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure bezw. α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure entstehen.

Farbstoff aus:		in schwächeren bezw. stärkeren Ausfärbungen	
Anilin + α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure	+ α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure	graublau	violettschwarz
Anilin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure		graublau	blauschwarz
p-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtylamin		grauviolett	violettschwarz
p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin		schwarzblau	schwarz
α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure + α-Naphtylamin		bräunlich grau	schwarz
β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure + α-Naphtylamin		blauschwarz	schwarz
β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure + α-Naphtylamin		blauschwarz	schwarz
α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure + α-Naphtylamin		blaugrau	blauschwarz

Nr. 96104. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer krystallisirten Base vom Schmelzp. 216° aus Tolidin und Formaldehyd.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

Vom 6. Juni 1895.

Wenn man nach dem Verfahren des engl. Patentes Nr. 5143/1894 oder des Patentes Nr. 66737 Tolidin und Formaldehyd auf einander einwirken lässt, so erhält man basische Reactionsproducte, welche nicht krystallisiren und äusserst schwer zu charakterisiren sind. Wird aber in dem Verfahren des citirten englischen Patentes die Quantität des Formaldehyds vergrössert, so entsteht eine neue Base, welche sich, entgegen den obigen Basen, durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet. Das Sulfat der Base ist schön krystallisirt, schwer löslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure.

Wenn man daher das Reactionsgemisch aus Tolidin, Schwefelsäure und Formaldehyd auf Eis giesst, scheidet sich das Sulfat aus und kann durch Filtration getrennt werden.

Die aus dem Sulfat dargestellte Base ist schwer in heissem Alkohol und Benzol löslich, kann aber aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt werden. Sie stellt in reinem Zustande weisse Nädelchen dar vom Schmelzp. 216°.

Die Analyse giebt Zahlen, welche der Formel $C_{15}H_{18}N_2O$ entsprechen, und da die Base zwei Amidogruppen enthält, kann die Formel in $C_{15}H_{14}O<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$ aufgelöst werden.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure und in Alkohol so gut wie unlöslich. Die Salze lassen sich leicht tetrazotiren und geben leicht und glatt Baumwollfarbstoffe.

Den oben erwähnten nicht einheitlichen Basen gegenüber bietet die neue Base den Vortheil der Einheitlichkeit der damit hergestellten Producte, welche dem zu Folge reine, lebhafte Nuancen geben und im Färbebad ganz ausziehen.

Während die früheren Basen Farbstoffe lieferten, die mit Tolidinfarbstoffen mehr oder weniger gemengt waren, liefert die neue wohlcharakterisirte Base reine, ungemischte neue Farbstoffe.

Beispiel: 21,2 Gewthle. Tolidin werden in 200 Gewthln. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in die kalte Lösung langsam 11,35 Gewthle. Formaldehydlösung von 40 Proc. einlaufen gelassen. Nach 12stündigem Stehen giesst man auf 300 Gewthle. Eis. Das ausgeschiedene Sulfat wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

Um die Base ganz rein zu erhalten, kann man die aus dem Sulfat ausgeschiedene Base in Salzsäure lösen und das Chlorhydrat durch einen Ueberschuss von Salzsäure wieder niederschlagen.

Die obigen Mengenverhältnisse können variirt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Base vom Schmelzp. 216° durch Einwirkung einer 1 Mol. übersteigenden Menge Formaldehyd auf 1 Mol. o-Tolidin in concentrirter schwefelsaurer Lösung.

Nr. 96107. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten der Dinitrosostilbendisulfosäure des Patentes Nr. 79241.

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. Rh.

Vom 16. April 1893.

Es wurde gefunden, dass die in der Patentschrift Nr. 79241 beschriebene Dinitrosostilbendisulfosäure sich in saurer Lösung oxydiren lässt und dass auf diese Weise Farbstoffe von gelber bis grünstichig gelber Nuance entstehen. Der Grünstich nimmt zu mit der Menge des angewendeten Oxydationsmittels, die Lösung der betreffenden Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure verändert sich entsprechend von Kirschroth nach Gelb.

Um z. B. ein reines Gelb zu erzielen, verfährt man in folgender Weise:

Die nach dem in der Patentschrift Nr. 79241 beschriebenen Verfahren aus 24 kg nitrotoluolsulfosaurem Natron erhaltene Farbstoffpaste wird in 45 kg concentrirte Schwefelsäure eingerührt und der dünne Brei mit 15 kg gepulvertem chromsaurem Natron versetzt. Die Masse kommt in gelindes Schäumen und färbt sich braungelb. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendigt; das Gemisch wird mit 150 Liter Wasser verdünnt und der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Nachdem die Chromlauge durch Waschen mit Kochsalzlösung entfernt ist, wird gepresst, worauf man die Kuchen mit Ammoniak befeuchtet und trocknet. Statt chromsaures Natron kann z. B. eine äquivalente Menge Bleisuperoxyd verwendet werden; in diesem Falle wird natürlich entsprechend verdünnter gearbeitet, der Farbstoff bleibt in Lösung, das Reactionsgemisch wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten der in der Patentschrift Nr. 79241 beschriebenen Dinitrosostilbendisulfosäure durch Behandeln derselben mit Oxydationsmitteln in saurer Lösung.

Nr. 96361. Cl. 8. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe auf der Faser.

Kinzlberger u. Co. in Prag.

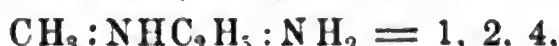
Vom 28. März 1897.

In unserem Patent Nr. 92753 haben wir gezeigt, dass auf der Faser schwarze Azofarbstoffe aus den Diazoverbindungen der Amidochrysoidine und β-Naphtol erzeugt werden können, welche werthvolle Eigenschaften besitzen. Wir haben nun in weiterem Ausbau dieser Gruppe gefunden, dass Farbstoffe von blauschwarzer Nuance entstehen, wenn man zur Herstellung der Amidochrysoidine Metadiamine verwendet, welche in den Amidogruppen durch Alkyle substituirt sind.

Wir verwenden die folgenden Alkylderivate der Metadiamine: das Methyl-, Dimethyl-, Aethyl-, Diäthyl-, Aethylbenzyl- und Benzylderivat des m-Phenylendiamins, die beiden Methyl-Toluylendiamine von der Constitution: $CH_3 : NHCH_3 : NH_2 = 1, 2, 4$ und 1, 4, 2; die beiden Dimethyl-Toluylendiamine 1, 2, 4 und 1, 4, 2, Aethyl- und Diäthyl-Toluylendiamin 1, 2, 4 und 1, 4, 2; Benzyl-Toluylendiamin 1, 2, 4 und 1, 4, 2; Benzyl-Aethyl-Toluylendiamin, $CH_3 : NHC_2H_5 : NHCH_2C_6H_5 = 1, 2, 4$; Phenyl-Toluylendiamin 1, 4, 2.

Allen diesen Substitutionsproducten der in unserer Erfindung genannten Amidochrysoidine ist gemeinsam, dass sie blauschwarze Azofarbstoffe geben, welche sich vorzüglich dazu eignen, in Combination mit anderen Eisfarben angewendet zu werden. Alle Diazoverbindungen dieser Amidochrysoidine sind als Oxalate hervorragend beständig und können in dieser Form verwendet werden.

Als Beispiel wollen wir das Druckverfahren für das Monoäthyltriamidoazotoluolbenzol, dargestellt durch Combination von diazotirtem Amidoacetanilid mit Monoäthyltoluylendiamin,



$$CH_3 : NHC_2H_5 : NH_2 = 1,\ 2,\ 4,$$

und nachträgliches Entacetyliren geben. 6,2 Gewthle. Monoäthyltriamidoazotoluolbenzol werden in 45 Thln. H_2O unter Zugabe von 5,9 Vol.-Thln. HCl concentrirt, kalt gelöst, mit 75 Gewthln. Eis gut gekühlt und mit 1,78 Gewthln. Natriumnitrit in kalter wässeriger Lösung diazotirt. Man verdickt mit 110 Gewthln. essigsaurer Weizenmehl-Traganthverdickung und neutralisirt mit 2,4 Gewthln. CH_3COONa (Natriumacetat).

Ein Zusatz von Oxalsäure, welcher vor oder nach der Diazotirung, vor oder nach der Verdickung zugesetzt werden kann, erhöht auch hier die Haltbarkeit der Druckmasse in ganz hervorragender Weise.

Gedruckt wird auf mit β-Naphtol grundirtem Stoffe in bekannter Weise.

Patentanspruch: Verfahren der Darstellung blauschwarzer Azofarbstoffe auf der mit β-Naphtol imprägnirten Faser vermittelst der Diazoverbindungen solcher Amidochrysoidine, welche mit in den Amidogruppen durch Alkyle substituirten Metadiaminen bereitet sind.

Nr. 96430. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus β-Amido-naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 90770 vom 6. December 1892.

Vom 6. December 1892.

Die in der Patentschrift Nr. 90770 beschriebenen neuen Amidoazofarbstoffe, welche durch alkalische Reduction der aus diazotirtem p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin und $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin einerseits und Amidonaphtoldisulfosäure andererseits entstanden sind, lassen sich auch dadurch erhalten, dass man an Stelle der diazotirten Nitramine die Diazoverbindungen der entsprechenden Monoacetylamine mit Amidonaphtoldisulfosäure in alkalischer bezw. schwach saurer Lösung kuppelt und die so entstandenen acetylirten Amidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalien, mit verdünnten Säuren oder mit Wasser mit oder ohne Anwendung von Druck verseift.

Beispiel: 20 kg Monoacet-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamin werden in fein pulverisirtem Zustande mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren und Kühlung mit 27 kg Salzsäure von 30 Proc. versetzt, wodurch das Acetnaphtylendiamin in Lösung geht. Es ist hierbei darauf zu achten, dass jede Erwärmung vermieden wird. Nachdem alles gelöst und die Flüssigkeit auf 0° gekühlt ist, wird eine

gleichfalls gekühlte Lösung von 7 kg Nitrit in der drei- bis vierfachen Menge Wasser hinzufliessen gelassen, wobei man durch fortwährenden Zusatz von Eis dafür sorgt, dass die Temperatur nicht steigt.

Nach beendeter Diazotirung wird die Lösung sofort mit einer gekühlten Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure, 100 kg essigsaurem Natron in etwa 500 Liter Wasser vermischt und mehrere Stunden gerührt. Hierauf werden zum Zwecke der Verseifung in den auf 40 bis 50° erwärmten Farbstoffbrei nach und nach 150 bis 200 kg Aetznatron eingetragen, die entstandene Lösung zum Kochen erhitzt und so lange darin erhalten, bis die Reaction beendigt ist. Die alkalische Lauge wird dann abkühlen gelassen und mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuert. Der Amidoazofarbstoff scheidet sich hierbei ab; er wird abfiltrirt und, wie im Beispiel des Hauptpatentes angegeben, durch Umlösen gereinigt.

In derselben Weise werden auch die anderen im Patentanspruch näher bezeichneten Farbstoffe erhalten. Die Verseifung lässt sich auch durch Erhitzen mittelst verdünnter Mineralsäuren oder Wasser bewirken, verläuft aber hierbei weniger glatt als mit Alkalilauge.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung neuer schwarzer Monoazofarbstoffe für Wolle aus Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Amidoacetanilid, Monoacetyl-p-toluylendiamin, $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtilid einerseits und Amidonaphtoldisulfosäure andererseits in schwach saurer oder alkalischer Lösung erhaltenen Acetylamidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Aetzalkalien, verdünnten Säuren oder mit Wasser allein, mit oder ohne Anwendung von Druck, verseift.

Nr. 96496. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53076.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 91283 vom 6. März 1892.

Vom 6. December 1892.

In der Patentschrift Nr. 91283 sind vier neue Amidoazofarbstoffe beschrieben, welche durch Kuppeln von diazotirtem p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin, p-Nitro-m-xylidin bezw. $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin mit Amidonaphtolsulfosäure G und nachherige alkalische Reduction der so gebildeten Nitroazofarbstoffe entstanden sind.

Die gleichen Farbstoffe, welche Gegenstand des Hauptpatentes sind, lassen sich auch erhalten, indem man an Stelle der diazotirten Nitramine des Hauptpatentes die Diazoverbindungen der entsprechenden Monoacetyldiamine mit Amidonaphtolsulfosäure G in saurer Lösung kuppelt und die resultirenden Acetylamidoazofarbstoffe durch Erhitzen

mit Lösungen von Alkalien oder mit verdünnten Säuren oder mit Wasser mit oder ohne Anwendung von Druck verseift.

Beispiel: 15,0 kg p-Amidoacetanilid werden mit 205 Liter Wasser und 25 kg concentrirter Salzsäure verrührt, auf 0° gekühlt und mit einer Auflösung von 7 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser versetzt. Nach einer halben Stunde lässt man die Diazolösung unter Rühren in eine kalt gehaltene Auflösung von 24 kg Amidonaphtolsulfosäure und 40 kg essigsaures Natron in 500 Liter Wasser einlaufen. Die Kuppelung ist nach einigen Stunden beendigt. Hierauf werden in den auf 40 bis 50° erwärmten Farbstoffbrei nach und nach 150 bis 200 kg Aetznatron eingetragen, die entstandene Lösung zum Kochen erhitzt und eine Stunde lang darin erhalten bezw. so lange, bis eine Probe beim Uebersättigen mit Essigsäure keine Zunahme an rothem Niederschlag (verseiftem Farbstoff) mehr erkennen lässt. Dann wird die alkalische Lauge abkühlen gelassen und mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuert, wobei sich der Amidoazofarbstoff abscheidet. Er wird abfiltrirt und, wie im Beispiel des Hauptpatentes angegeben, durch Umlösen gereinigt. Die Verseifung kann auch mittelst verdünnter Mineralsäuren oder Wasser vorgenommen werden, verläuft aber hierbei weniger glatt als bei Verwendung von Alkalilauge.

In derselben Weise werden auch die anderen im Patentanspruch näher bezeichneten Farbstoffe erhalten.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung der in der Patentschrift Nr. 91283 beschriebenen rothen bis rothvioletten alkaliechten Säureazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäure G, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Amidoacetanilid, Monoacetyl-p-toluylendiamin, Monoacetyl-p-xylylendiamin, $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid einerseits und Amidonaphtolsulfosäure G andererseits in saurer Lösung erhaltenen Acetylamidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Aetzalkalien, verdünnten Säuren oder mit Wasser allein, mit oder ohne Anwendung von Druck, verseift.

Nr. 96667. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst Acidyl-m-Diaminen.

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

Zusatz zum Patente Nr. 86792 vom 1. September 1894.

Vom 13. Februar 1895.

Ebenso wie die mit den Oxalyl-m-Diaminen in Mittelstellung erhältlichen Polyazofarbstoffe des Patentes Nr. 86792 verlieren auch diejenigen Farbstoffe, welche gemäss dem Zusatz Nr. 96769 zum Patent Nr. 86791 mit anderen Acidylderivaten des m-Phenylen- und m-Toluylendiamins, z. B. den Acetyl- oder Benzoyl-m-Diaminen entstehen, beim Behandeln mit Verseifungsmitteln den Säurerest und lassen eine weiter diazotirbare Amidogruppe frei werden. Es gilt dies

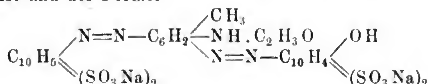
nicht nur für die mit den Diaminen (Benzidin, Tolidin, Dianisidin) gebildeten, sondern auch für die mit Diamidostilbendisulfosäure, sowie für die aus diazotirten Monaminen und einem Acidyl-m-Diamin hergestellten Farbstoffe, welche gleichfalls in dem Zusatz Nr. 96769 zum Patent Nr. 86791 beschrieben sind, indem diese ebenfalls bei der Behandlung mit verseifenden Mitteln die Acidylgruppe verlieren. Die Abspaltung des Säurerestes kann mit Säure oder mit Alkali geschehen. Charakteristisch ist für die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe, dass sie ebenso wie die Farbstoffe des Hauptpatentes sämmtlich einen m-Diaminrest der Benzolreihe in Mittelstellung enthalten.

Die Eigenschaften der nach diesem Verfahren entstehenden Farbstoffe sind dieselben wie bei den Farbstoffen des Hauptpatentes: sie weisen gute Säure-, Alkali-, Wasch- und Lichtechtheit auf. Sie lassen sich ferner auf Wolle fixiren, und einzelne eignen sich auch vorzüglich zu Halbwollfarben, da sie Wolle und Baumwolle in fast übereinstimmender Nuance und Stärke färben.

Beispiel.

Farbstoff aus Diazonaphtalindisulfosäure und m-Toluylendiamin in Mittelstellung.

Wird der Farbstoff, welcher aus 1 Mol. α-Naphtylamindisulfosäure, 1 Mol. Acetyl-m-toluylendiamin und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R hergestellt ist und der Formel



entspricht, mit etwa 20 Theilen einer Natronlauge von 6 Proc. gekocht, so geht die Farbe der Lösung von Roth nach Blauviolett über. Man kocht einige Stunden, lässt erkalten und salzt den verseiften Farbstoff aus. Er färbt Wolle in saurem Bade in blaugrauen Tönen.

Bisher sind in gleicher Weise folgende Farbstoffe hergestellt worden:

Diazotirter Amidokörper	1. Componente	2. Componente	3. Componente	Das Spaltungsproduct färbt
Diamidostilbendisulfosäure	Acetyl-m-toluylendiamin	m-Phenylendiamin	m-Phenylendiamin	blauviolett
β-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure	desgl.	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	—	blau
desgl.	desgl.	α-Naphtylamin	—	dunkelviolett
desgl.	Acetyl-m-phenylendiamin	β-Naphtol	—	blauroth
desgl.	desgl.	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtoldisulfosäure	—	blauviolett
desgl.	desgl.	β-Naphtoldisulfosäure R	—	blauviolett
Benzidin	Acetyl-m-toluylendiamin	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	grauschwarz

Patentanspruch: Erweiterung des im Patent Nr. 86792 angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen m-Diaminrest der Benzolreihe in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass anstatt der nach Patent Nr. 86791 herstellbaren Farbstoffe hier die nach dem Verfahren des Zusatzes Nr. 96769 zum Patent Nr. 86791 erhältlichen Farbstoffe mit Verseifungsmitteln behandelt werden.

Nr. 96669. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 1. Mai 1897.

Die $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure des Patentes Nr. 89061 besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich mit 2 Mol. ein und derselben oder verschiedener Diazoverbindungen vereinigen zu können. Man erhält auf diese Weise eine neue Reihe sehr werthvoller Farbstoffe. Eingehender sind bis jetzt die Producte untersucht, die durch Einwirkung der Zwischenproducte aus den Tetrazoverbindungen der gebräuchlichen p-Diamine mit den Oxycarbonsäuren auf Monoazofarbstoffe, die als Componente die genannte Naphtylendiaminsulfosäure enthalten, entstehen.

Beispiele:

1. 17,3 kg Sulfanilsäure werden in bekannter Weise diazotirt und mit 23,8 kg $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in Gegenwart von Mineralsäure combinirt. Nach etwa 8 bis 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Das so erhaltene Reactionsgemisch lässt man zu dem in üblicher Weise aus 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure dargestellten Zwischenproducte einlaufen. Nach etwa 12 stündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur wärmt man an und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Baumwolle sehr echt gelbbraun an.

2. Die aus 14,3 kg α-Naphtylamin in üblicher Weise erhaltene Diazoverbindung wird in schwach salzsaurer Lösung mit 23,8 kg $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure combinirt. Nach beendeter Farbstoffbildung lässt man zu dem Reactionsproducte das Zwischenproduct aus 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure laufen. Zur Beschleunigung der Kuppelung macht man schwach alkalisch. Nach etwa 10 Stunden wird angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen; er färbt Baumwolle echt rothbraun an.

3. Lässt man zu dem aus molecularen Mengen β-Diazonaphtolsulfosäure (γ) und $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in salzsaurer Lösung erhaltenen Monoazofarbstoff das Zwischenproduct aus 18,4 kg Benzidin und 15,2 kg o-Kresotinsäure laufen, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle sehr echt braun anfärbt.

4. 15,3 kg p-Amidosalicylsäure werden mit 30 kg Salzsäure, 7 kg Nitrit in wässeriger Lösung diazotirt und mit 23,8 kg $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in Gegenwart von Natriumacetat combinirt. Fügt man zu diesem Monoazofarbstoff das Zwischenproduct aus 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure, macht alkalisch und salzt nach 12 stündigem Rühren das gebildete Product aus, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle sehr echt rothbraun anfärbt. Die Darstellung des Monoazofarbstoffes kann auch in alkalischer Lösung erfolgen.

Die nach diesen Beispielen erhaltenen Farbstoffe lösen sich in Wasser mit rothbrauner bis rother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter bis blauer Farbe. Aus den schwefelsauren Lösungen wird beim Verdünnen mit Wasser die Farbsäure in Form eines braunen Niederschlages gefällt. Der Ersatz des Benzidins durch andere p-Diamine oder der Salicylsäure durch andere Oxycarbonsäuren hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Endproducte des Verfahrens. Sie färben Baumwolle in salzhaltigem oder schwach alkalischem Bade in rothbraunen bis tiefbraunen Nuancen an; durch Nachbehandeln der gefärbten Faser mit gewissen Metallsalzen werden Farblacke gebildet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man auf die Monoazofarbstoffe, die als Componente $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure enthalten, die Zwischenproducte aus den Tetrazoverbindungen der üblichen p-Diamine mit den Oxycarbonsäuren einwirken lässt.

Nr. 96767. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Trisazofarbstoffe.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 19. Januar 1892.

Die Tetrazoverbindungen, welche beim Diazotiren der Zwischenproducte aus 1 Mol. tetrazotirten Diamins mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023 entstehen, liefern bei der Combination mit zwei von einander verschiedenen Componenten gemischte Trisazofarbstoffe.

Verwendet man hierbei einerseits 1 Mol. einer Sulfosäure, wie z. B. β-Naphtol-α-sulfosäure, und andererseits 1 Mol. einer nichtsulfonirten Farbstoffcomponente, wie z. B. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol oder m-Phenylendiamin, so entstehen direct färbende Farbstoffe, welche vor den bisher bekannten Producten von ähnlichem Typus den Vorzug haben, dass sie bei vollkommener Löslichkeit gut auf die Faser gehen und dabei die durch die Anwesenheit des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols bezw. m-Phenylendiamins bedingte werthvolle dunkle Nuance zeigen.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden in 54 kg concentrirter Salzsäure und Wasser gelöst und in üblicher Weise diazotirt. Die Lösung

der Tetrazoverbindung lässt man in eine durch 30 kg Soda alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023) einlaufen. Die Zwischenverbindung scheidet sich als dunkelbrauner Niederschlag ab; nach vollendeter Bildung des Zwischenproductes wird dasselbe durch Zusatz von 90 kg concentrirter Salzsäure und einer Lösung von 8 kg Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung, welche als schwarzbrauner Niederschlag ausgeschieden ist, trägt man alsdann in eine Lösung von 16 kg $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol in Wasser und 12 kg Natronlauge von 40° B. zu, lässt einige Zeit stehen, wärmt dann an und salzt den Farbstoff aus. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle blau.

In dem vorstehenden Beispiel kann das Benzidin durch äquivalente Mengen Tolidin oder Dianisidin ersetzt werden; ebenso lässt sich das $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol ersetzen durch m-Phenylendiamin.

Man erhält auf diese Weise die folgenden Farbstoffcombinationen:

		Diazotirt u. combinirt mit	und weiter combinirt mit	Nuance
Benzidin . .	Amidonaphtol-disulfosäure (Patent Nr. 53023)	β-Naphtol-α-monosulfosäure	a) $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol	graublau (röthlich)
			b) m-Phenylendiamin	grauviolett (röthlich)
Tolidin . .	Amidonaphtol-disulfosäure (Patent Nr. 53023)	β-Naphtol-α-monosulfosäure	a) $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol	graublau
			b) m-Phenylendiamin	grauviolett
Dianisidin .	Amidonaphtol-disulfosäure (Patent Nr. 53023)	β-Naphtol-α-monosulfosäure	a) $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol	graublau (grünlich)
			b) m-Phenylendiamin	grauviolett (bläulich)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direct färbender Trisazofarbstoffe, darin bestehend, dass man Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodianisol an erster Stelle mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023 verbindet, das entstandene Zwischenproduct wieder diazotirt und einwirken lässt zuerst auf 1 Mol. β-Naphtol-α-monosulfosäure und alsdann auf 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol oder m-Phenylendiamin.

Nr. 96768. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. Mai 1894.

In der Patentschrift Nr. 73349 ist ein Verfahren zur Darstellung von alkaliechten Baumwollazofarbstoffen beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man 1 Mol. der Diazoverbindung des Dehydro-

thiotoluidins bezw. seiner Analogen oder der Sulfosäuren dieser Derivate mit 1 Mol. der α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure combinirt. Es ist dabei darauf hingewiesen worden, dass die Echtheit und Klarheit der auf diese Weise entstehenden blaustichig rothen Farbstoffe bedingt ist durch die Metastellung, in welcher sich die Hydroxylgruppe und die Sulfogruppe zu einander befinden, und dass allgemein die Naphtolmono- oder -polysulfosäuren, welche die Gruppirung $OH : SO_3H = 1 : 3$ enthalten, bei der Combination mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe liefern, die durch eine hervorragende Echtheit gegen Alkalien, sowie grösstentheils auch gegen Säuren und Licht ausgezeichnet sind.

Diese Gesetzmässigkeit hat sich nun auch bei Chlornaphtolsulfosäuren bestätigt. Es wurde nämlich die Beobachtung gemacht, dass auch Chlornaphtolsulfosäuren, in welchen sich eine Sulfogruppe zur Hydroxylgruppe in der oben genannten Stellung befindet, den aus ihnen durch Combination mit Diazoverbindungen entstehenden Azofarbstoffen die werthvolle Eigenschaft verleihen, gegen Alkalien und gegen Säuren und Licht äusserst widerstandsfähig zu sein.

In hervorragender Weise äussert sich diese Thatsache bei denjenigen Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen, welche man erhält, wenn man die Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins bezw. seiner Analogen oder der Sulfosäuren dieser Derivate mit solchen Chlornaphtolsulfosäuren kuppelt, welche als Chlorsubstitutionsproducte der im Patent Nr. 73349 verwendeten α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure oder der sich von dieser ableitenden Disulfosäuren aufzufassen sind. Von diesen Chlornaphtolsulfosäuren sind bis jetzt mit besonderem Vortheil die folgenden verwerthet worden:

β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure (erhältlich durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure [engl. Patent Nr. 2614/93]).

β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure (erhältlich durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der Amidonaphtolsulfosäure G).

β_3-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure (erhältlich durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure [Patent Nr. 80878]).

α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (erhältlich durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure).

Die auf diese Weise entstehenden Thioazofarbstoffe ziehen sehr leicht auf ungebeizte Baumwolle und erzeugen auf derselben sehr klare rothe und blaurothe bis rothviolette Nuancen, welche zum Theil noch blaustichiger sind als die entsprechenden Farbstoffe des Patentes Nr. 73349, und welche sich durch vollkommene Alkali- und Säureechtheit auszeichnen.

Beispiel:

Farbstoff aus Dehydrothio-p-toluidin und α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

24 kg Dehydrothio-p-toluidin werden in üblicher Weise diazotirt und die Diazoverbindung sodann in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 38,3 kg Dinatriumsalz der α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung, welche sofort beginnt, wird zweckmässig durch Erwärmen auf ca. 90° zu Ende geführt. Der fertige Farbstoff wird in bekannter Weise isolirt, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade in blaurothen, äusserst alkali- und säureechten Nuancen an.

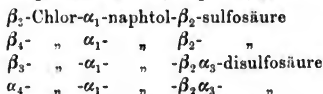
In gleicher Weise erhält man auch die analogen Farbstoffe, indem man die im vorstehenden Beispiele verwendete α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch eine andere der oben genannten Chlornaphtol-mono- oder -disulfosäuren ersetzt bezw. an Stelle des Dehydrothio-p-toluidins eine andere der im Patent Nr. 73349 genannten Thiobasen bezw. die Sulfosäure einer solchen verwendet, wobei man statt der reinen Producte natürlich auch Gemische derselben benutzen kann. Man gelangt so zu rothen und blaustichig rothen bis rothvioletten Azofarbstoffen, die sich in gleicher Weise wie der oben beschriebene Farbstoff durch sehr grosse Verwandtschaft zur Baumwollfaser und durch nahezu absolute Alkali- und Säureechtheit auszeichnen.

In der folgenden Tabelle finden sich die Nuancen für einen Theil der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe zusammengestellt.

Farbstoffe aus	Nuance
Dehydrothiotoluidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	roth
Dehydrothiotoluidin + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blaustichig roth
Gemisch aus Dehydrothiotoluidin + Primulinbasis + β_3-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure	roth
Gemisch aus Dehydrothiotoluidin + Primulinbasis + α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauroth
Dehydrothio-m-xylidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blaustichig roth
Dehydrothio-m-xylidin + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blauroth
Dehydrothio-m-xylidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure	blauroth
Dehydrothio-m-xylidin + α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauroth
Dehydrothio-ψ-cumidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blaustichig roth
Dehydrothio-ψ-cumidin + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blauroth
Dehydrothio-ψ-cumidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure	blauroth
Dehydrothio-ψ-cumidin + α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	rothviolett

Farbstoff aus:	Nuance
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	roth
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blaustichig roth
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_3-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure	roth
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaustichig roth
Dehydrothioxylidinsulfosäure + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blauroth
Dehydrothioxylidinsulfosäure + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure	blauroth
Dehydrothioxylidinsulfosäure + β_2-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure	blauroth
Dehydrothioxylidinsulfosäure + α_4-Chlor-α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	rothviolett

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die folgenden Chlor- bezw. Chlorsulfosubstitutionsproducte der α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure:


β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure
β_4- „ α_1- „ β_2- „
β_3- „ -α_1- „ -$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure
α_4- „ -α_1- „ -$\beta_2\alpha_3$- „

mit den Diazoverbindungen der durch Erhitzen von p-Toluidin, m-Xylidin bezw. ψ-Cumidin mit Schwefel entstehenden einfach oder mehrfach geschwefelten Thiobasen oder mit den Diazoverbindungen der Sulfosäuren dieser Derivate combinirt.

Nr. 96769. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dis- und Polyazofarbstoffen mittelst Acidyl-m-Diaminen.

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 86791 vom 1. September 1894.

Vom 13. Februar 1895.

Im Hauptpatent Nr. 86791 ist die Verwendbarkeit der Oxalyl-m-Diamine zu werthvollen Polyazofarbstoffen dargethan worden. Es hat sich nun weiter gezeigt, dass in ganz ähnlicher Weise auch andere Acidyl-m-Diamine, z. B. die Acetyl- und Benzoyl-m-Diamine, zur Herstellung von Azofarbstoffen dienen können, welche Acidyl-m-Diaminreste in Mittelstellung enthalten. Ferner können ausser den Tetrazoverbindungen der zumeist verwendeten Diamine (Benzidin, Tolidin und Dianisidin) auch die Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure, sowie Diazoverbindungen von Monaminen mit den Acidyl-m-Diaminen (Acetyl-, Benzoyl- und Oxalyl-m-Diaminen) gekuppelt und die entstehenden Zwischenproducte nach ihrer Weiterdiazotirung auf der Faser oder in Lösung mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und

deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebunden werden. Das Gemeinsame und für die Constitution aller dieser Azofarbstoffe Charakteristische ist die Mittelstellung von Acidyl-m-Diaminresten der Benzolreihe.

Beispiele.

1. Farbstoff aus α-Diazonaphtalindisulfosäure und Acetyl-m-toluylendiamin in Mittelstellung.

31 kg α-Naphtylamindisulfosäure werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung in eine wässerige, sodaalkalische Lösung von 17 kg Acetyl-m-toluylendiamin eingerührt. Der entstandene orangerothe Farbstoff wird nach dem Ansäuern weiter diazotirt, wobei die Lösung eine braungelbe Farbe annimmt. Die so erhaltene Diazoverbindung ist reactionsfähig. Man lässt sie z. B. in eine alkalische Lösung von 35 kg β-Naphtoldisulfosäure R einfliessen und gewinnt den Farbstoff, welcher den Acetyltoluylendiaminrest in Mittelstellung enthält, durch Aufkochen und Aussalzen. Er färbt Wolle in saurem Bade in violetter Nuance an.

2. Farbstoff aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Acidyl-m-Diamin (Acetyl-m-toluylendiamin) in Mittelstellung.

34,2 kg des Natronsalzes der aus Dehydrothio-p-toluidin (Schmelzp. 191°) dargestellten Sulfosäure werden in bekannter Weise mittelst einer wässerigen Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene schwer lösliche Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in die neutrale Lösung von 20,5 kg salzsaurem Monoacetyl-m-toluylendiamin eingetragen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort. Zur Beendigung derselben wird nach längerem Stehen auf 60 bis 70° erwärmt und nach dem Alkalischmachen der Farbstoff durch Aussalzen isolirt. Er färbt Baumwolle und Halbwolle in alkalischem Bade unter Zusatz von Salz lebhaft orange.

In derselben Weise wird der Farbstoff aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Benzoyl-m-phenylendiamin gewonnen.

Die so erhaltenen Farbstoffe werden nun auf Baumwolle ausgefärbt und die gefärbte Waare in einer verdünnten kalten Nitritlösung, welche mit Salzsäure angesäuert ist, während etwa einer Viertelstunde umgezogen. Es bildet sich auf der Faser die Diazoverbindung. Dieselbe liefert, in eine alkalische Lösung von β-Naphtol gebracht, einen braunen, mit einer schwach salzsauren Lösung von α-Naphtylamin einen schwarzen und von β-Naphtylamin einen dunkelbraunen, mit einer schwach essigsauren Lösung von m-Phenylendiamin einen braunen Farbstoff.

3. Farbstoff aus Tetrazophenylen und Acetyl-m-toluylendiamin in Mittelstellung.

14 kg p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotirt. Die erhaltene Diazolösung giesst man in eine verdünnte wässerige Lösung

von 20,5 kg salzsaurem Acetyl-m-toluylendiamin. Es bildet sich sofort ein dunkelbrauner Niederschlag des Chlorhydrats der entstandenen Azoverbindung. 3 kg der noch feuchten salzsauren Farbbase werden mit 300 Litern Wasser und 4 kg krystallisirtem Schwefelnatrium allmälig zum Kochen erhitzt. Durch Reduction der Nitrogruppe entsteht p-Amidobenzol-azo-acetyl-m-toluylendiamin als brauner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Derselbe wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig Wasser und der nöthigen Menge Salzsäure ausgekocht. Aus dem Filtrat wird das Chlorhydrat durch Aussalzen gewonnen. Es färbt tannirte Baumwolle in bräunlich gelben Tönen und liefert eine reactionsfähige Tetrazoverbindung. Um z. B. den Farbstoff mit α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure herzustellen, wird die Lösung des Chlorhydrats bei ca. 30° diazotirt und die erhaltene Lösung mit einer dem verbrauchten Nitrit äquivalenten Menge Amidonaphtolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung gekuppelt. Der Farbstoff scheidet sich aus und wird durch Anwärmen und Aussalzen isolirt. Er färbt Baumwolle mit Glaubersalz und Seife graublau an.

4. Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Vol. Acetyl-m-toluylendiamin in Mittelstellung. (Auf der Faser erzeugt.)

Die aus 38 kg Diamidostilbendisulfosäure in bekannter Weise erhaltene Tetrazoverbindung wird in eine mit Soda alkalisch gehaltene wässerige Lösung von 34 kg Acetyl-m-toluylendiamin eingerührt. Die Bildung des Disazofarbstoffes ist nach kurzer Zeit beendet; er wird durch Aussalzen isolirt. Er färbt Baumwolle im alkalischen Bade tiefroth. Die damit gefärbte Baumwolle wird nun in einer verdünnten kalten Nitritlösung, welche mit Salzsäure angesäuert ist, etwa eine halbe Stunde lang umgezogen. Es bildet sich auf der Faser eine Tetrazoverbindung. Dieselbe liefert, in eine alkalische Lösung von β-Naphtol gebracht, einen violettschwarzen, mit α-Naphtylamin einen schwarzen, mit m-Phenylendiamin einen braunschwarzen Farbstoff.

In gleicher Weise wird der Farbstoff aus Diamidostilbendisulfosäure und Benzol-m-diamin in Mittelstellung auf der Faser hervorgebracht.

5. Farbstoff aus Tolidin, Acetyl-m-toluylendiamin, Salicylsäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure.

21,2 kg o-Tolidin werden in bekannter Weise tetrazotirt. Die erhaltene Tetrazoverbindung giebt man zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen, gekühlten, wässerigen Lösung von 16,4 kg Acetyl-m-toluylendiamin. Nach circa einstündigem Rühren unter fortgesetzter Kühlung lässt man das entstandene Zwischenproduct zu einer gekühlten, sodaalkalischen Lösung von 13,8 kg Salicylsäure fliessen. Nach 24 stündigem Stehen unter häufigem Umrühren wird der entstandene, ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, mit wenig Wasser zu einem dünnen

Brei verrührt und mit 7 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure (20° B.) weiter diazotirt. Nach mehrstündigem Rühren fügt man die erhaltene Diazoverbindung zu einer Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure und 25 kg Soda in der erforderlichen Menge Wasser. Man rührt noch eine Stunde, lässt 24 Stunden stehen, wärmt auf ca. 40 bis 50° C. an und isolirt den Farbstoff in bekannter Weise. Er färbt ungebeizte Baumwolle in braunen Tönen an. Auf der Faser mit m-Toluylendiamin weiter entwickelt, liefert er ein Braunschwarz.

Alle diese Farbstoffe lassen sich auch auf Wolle auffärben; einige geben dabei mit den Baumwollfärbungen fast gleiche Nuancen, so dass sie sich auch gut zu Halbwollfarben eignen.

Nachstehend ist eine Uebersicht der nach diesem Verfahren bisher dargestellten Farbstoffe gegeben:

Diazotirte Amidoverbindung	1. Componente	2. Componente	3. Componente	Färbt ungebeizte Baumwolle
Benzidin	Acetyl-m-toluylendiamin	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	rothstichig braunschwrz.
Tolidin	„	Salicylsäure	„	braun
Dianisidin	„	„	„	tiefbraun
Diamidostilbendisulfosäure	„	„	„	hellbraun
„	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	Resorcin	violett
„	„	β-Naphtol	β-Naphtol	unbestimmt graubraun
„	„	Salicylsäure	Dioxynaphtalinmonosulfosäure	tiefviolettbraun
„	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	m-Phenylendiamin	violett
„	„	m-Phenylendiamin	„	violett
„	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	β-Naphtol	rothviolett
„	„	γ-Amidonaphtolsulfosäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	dunkelblau
„	„	Salicylsäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	hellbraun
„	„	Resorcin	Resorcin	rothviolett
„	„	Salicylsäure	α-Naphtylamin	braun
„	„	„	m-Phenylendiamin	braun
p-Phenylendiamin	„	Naphthionsäure	Naphthionsäure	marineblau
„	„	β-Naphtoldisulfosäure R	β-Naphtoldisulfosäure R	blau
β-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	—	blauroth
Dianisidin	Acetyl-m-phenylendiamin	Salicylsäure	γ-Amidonaphtolsulfosäure	blauschwarz
„	„	„	Resorcin	rothstichig tiefblau

Diazotirte Amido-verbindung	1. Componente	2. Componente	3. Componente	Färbt ungebeizte Baumwolle
β-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure	Acetyl-m-phenylendiamin	β-Naphtol	—	roth
"	"	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtol-sulfosäure	—	blauroth
p-Phenylen-diamin	Acetyl-m-toluylendiamin	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure	graublau
Dehydrothio-toluidin-sulfosäure	"	salzsaures β-Naphtylamin (auf der Faser erzeugt)	—	dunkelbraun
Diamidostilben-disulfosäure	"	Acetyl-m-toluylendiamin	salzsaures β-Naphtylamin (auf der Faser erzeugt)	violett-schwarz
"	Benzoyl-m-phenylendiamin	Benzoyl-m-phenylendiamin	salzsaures α-Naphtylamin (auf der Faser erzeugt)	schwarz

Patentansprüche:

1. Erweiterung des im Patent Nr. 86791 angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen mit Acidyl-m-diaminen der Benzolreihe in Mittelstellung, darin bestehend, dass anstatt der dort verwendeten Oxalyl-m-diamine hier die entsprechenden Acetyl- bezw. Benzoyl-m-diamine der Benzolreihe Anwendung finden.

2. Anwendungsformen des unter 1. bezeichneten Verfahrens unter Verwendung von Acetyl-m-phenylendiamin, Acetyl-m-toluylendiamin, Benzoyl-m-phenylendiamin und Benzoyl-m-toluylendiamin.

3. Erweiterung des im Patent Nr. 86791 angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen mit Acidyl-m-diaminen der Benzolreihe in Mittelstellung, darin bestehend, dass anstatt der dort verwendeten Diamine (Benzidin, Tolidin, Dianisidin) hier die Diamidostilbendisulfosäure in gleicher Weise Verwendung findet.

4. Erweiterung des im Patent Nr. 86791 angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen mit Acidyl-m-diaminen der Benzolreihe in Mittelstellung, darin bestehend, dass anstatt dort verwendeten Diamine (Benzidin, Tolidin, Dianisidin) hier diazotirbare Monamine mit den Acidyl-m-diaminen (Acetyl-, Benzoyl- oder Oxalyl-m-diaminen) gebunden, die entstandenen Zwischenproducte weiter diazotirt und dann mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in Lösung oder auf der Faser gekuppelt werden.

5. Ausführungsform des unter 4. bezeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass das Zwischenproduct aus α-Diazonaphtalindisulfosäure und Acetyl-m-toluylendiamin weiter diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure R combinirt wird.
6. Ausführungsform des unter 4. bezeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass das aus diazotirter Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Acetyl-m-toluylendiamin oder Acetyl-m-phenylendiamin oder m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure erhältliche Zwischenproduct nach der Diazotirung auf der Faser mit Entwicklern behandelt wird.
7. Ausführungsform des unter 4. bezeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass das aus Diazo-p-nitranilin und Acetyl-m-toluylendiamin erhältliche Zwischenproduct nach der Reduction weiter diazotirt und mit α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure combinirt wird.
8. Ausführungsform des unter 3. bezeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass das aus Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. Acetyl-m-toluylendiamin erhaltene Zwischenproduct nach der Diazotirung auf der Faser mit Entwicklern behandelt wird.

Nr. 96853. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidoxykörpern aus Nitrokörpern.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 31. October 1897.

Bei der Behandlung von Nitrokörpern mit concentrirter Schwefelsäure und Zinkstaub bei geeigneten Temperaturen findet neben der Reduction der Nitrogruppen zu Amidogruppen eine Einführung von Hydroxylen statt, und zwar wird den letzteren die Stellung durch die vorhandenen Nitrogruppen angewiesen.

So wird z. B. aus Nitrobenzol p-Amidophenol, aus m-Nitrobenzoësäure p-Amidosalicylsäure und aus Dinitroanthrachinon ein Diamidodioxyanthrachinon gewonnen.

Beispiel I.

In 30 kg Nitrobenzol, gelöst in 250 kg Schwefelsäure von 66° B., werden bei 50 bis 80° C. 50 kg Zinkstaub innerhalb 4 Stunden eingetragen und die Schmelze während 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Beendigung dieses Processes wird kalt auf Eis gegossen, abgesaugt und aus Rückstand und Filtrat nach bekannten Methoden das p-Amidophenol gewonnen.

Beispiel II.

In eine Lösung von 30 kg m-Nitrobenzoësäure in 250 kg Schwefelsäure von 66° B. werden bei 50 bis 60° C. 45 bis 50 kg Zinkstaub

innerhalb 4 Stunden eingetragen und weitere 10 Stunden der Reaction überlassen. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, nach dem Verschwinden des Eises abgesaugt und der Rückstand kochend gelöst, filtrirt und erkalten lassen, wobei sich — wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist — p-Amidosalicylsäure als Sulfat in schönen Prismen vom Schmelzp. 334° C. ausscheidet.

Beispiel III.

In 20 kg Dinitroanthrachinon, gelöst in 350 kg Schwefelsäure von 66° B., werden bei einer Temperatur von 50 bis 80° C. 45 kg Zinkstaub innerhalb 3 Stunden eingetragen und während 20 Stunden die Schmelze bei dieser Temperatur gehalten. Nach Beendigung der Reduction wird die Reactionsmasse auf Eis gegossen, abgesaugt und der Rückstand entweder in verdünnter Säure oder der trockene Rückstand in Alkohol gelöst. Aus saurer Lösung fällt beim Erkalten ein Product aus, ebenso wird aus der Alkohollösung ein Präparat gewonnen, das in Bezug auf seine chemischen und coloristischen Eigenschaften höchstwahrscheinlich identisch ist mit dem in der Patentschrift Nr. 81694 beschriebenen Körper.

Patentansprüche:

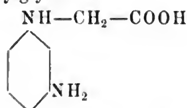
1. Verfahren zur Darstellung von Amidooxykörpern aus Nitrokörpern durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Zinkstaub bei niederen Temperaturen.
2. Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Nitrobenzol, Nitrobenzoësäure und Dinitroanthrachinon.

Nr. 96857. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen mit m-Amidophenylglycin als Componente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 23. September 1896.

Das m-Amidophenylglycin



vereinigt sich mit Tetrazodiphenyl — oder dessen Homologen oder Oxyalkylderivaten — zu rothen bis violetten Farbstoffen, welche die Eigenschaft besitzen, die ungebeizte Baumwollfaser im alkalischen Bade mit grosser Leichtigkeit anzufärben. Dabei sind diese Farbstoffe gut löslich, während die früher bekannten entsprechenden Farbstoffe aus Amidophenyloxaminsäure in Wasser unlöslich oder so schwer löslich sind, dass sie praktisch unverwerthbar sind.

Beispiel: 16,4 kg Benzidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt, deren Lösung man unter Rühren einfliessen lässt in eine Lösung von 50 kg salzsaurem m-Amidophenylglycin in etwa 200 Liter Wasser. Es scheidet sich alsbald die Farbsäure des neuen Farbstoffes als violetter Niederschlag aus, welche durch Zusatz von Soda oder Natronlauge in das Natronsalz verwandelt und durch Hinzufügen von festem Kochsalz ausgesalzen wird. Nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen stellt der neue Farbstoff ein grünbraunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rothgelber Farbe auflöst. Essigsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen rothbraunen, verdünnte Mineralsäuren einen violetten Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit tiefblauvioletter Farbe.

Der neue Farbstoff zeigt im alkalischen Bade eine ganz ausserordentliche Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwollfaser und färbt dieselbe tiefroth mit bläulichem Stich an.

Statt, wie oben angegeben, in saurer Lösung zu kuppeln und die so entstehende Farbsäure erst nachträglich in das Alkalisalz zu verwandeln, kann man die Kuppelung auch in einer alkalischen Lösung des m-Amidophenylglycins vornehmen. Man fügt zu diesem Zweck zu der oben erwähnten Lösung von 40 kg salzsaurem Glycin in etwa 200 Litern Wasser 50 kg calcinirte Soda oder 36 kg Aetznatron, lässt hierauf die Lösung des Tetrazodiphenyls einfliessen und verarbeitet die so erhaltene Farbstofflösung auf festen Farbstoff, wie oben beschrieben.

Ersetzt man im obigen Beispiel das Tetrazodiphenyl durch die äquivalente Menge Tetrazoditolyl, so erhält man den entsprechenden Tolidinfarbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade tiefscharlachroth färbt.

Ersetzt man das Tetrazodiphenyl durch die äquivalente Menge der aus Dianisidin entstehenden Tetrazoverbindung, so erhält man einen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle violett färbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche die ungebeizte Baumwollfaser im alkalischen Bade färben, darin bestehend, dass man 1 Mol. einer Tetrazoverbindung vom Typus des Tetrazodiphenyls einwirken lässt auf 2 Mol. m-Amidophenylglycin in saurer oder alkalischer Lösung.

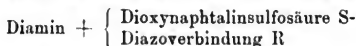
2. Die besondere Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung folgender Tetrazoverbindungen: Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodianisol (aus Dianisidin).

Nr. 96858. Cl. 22. Neuerung im Verfahren zur Darstellung von neuen Trisazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-naphtalin-α_2-sulfosäure S.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 88391 vom 1. December 1893.
Vom 10. November 1896.

In weiterer Verfolgung des dem Patente Nr. 88391 nebst Zusätzen Nr. 89346 und 91036 zu Grunde liegenden Erfindungsgedanken wurde gefunden, dass auch die nachfolgend angeführten, nach dem Schema



des Hauptpatentes dargestellten Combinationen gleichfalls Farbstoffe von grossem technischen Werthe sind.

Die Darstellungsweise der neuen Farbstoffe ist derjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes und der Zusätze analog; ihre charakteristischen Eigenschaften sind in nachfolgender Tabelle (S. 1534) übersichtlich zusammengestellt.

Diese Farbstoffe zeichnen sich bei mindestens gleichen Echtheitseigenschaften vor den Farbstoffen des Hauptpatentes, welche ein röthliches bezw. bräunliches Schwarz liefern, durch blaue bezw. blaustichig schwarze Nuance aus, eine Nuancendifferenz, welche besonders auch bei den für die praktische Verwendung wichtigen, mit geeigneten Diazoverbindungen entwickelten Färbungen, sowie bei den Chromlacken hervortritt.

Patentanspruch: Ausführungsform des im Patent Nr. 88391 geschützten Verfahrens zur Darstellung folgender Combinationen:

Benzidin +
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - Dehydrothiotoluidinsulfosäure (diaz.)
  Amidonaphtoldisulfosäure H
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - Naphthionsäure (diaz.)
  Amidonaphtoläther ($\alpha_1\beta_1$)
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - Dehydrothiotoluidinsulfosäure (diaz.)
  Amidonaphtolsulfosäure G
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - Naphthionsäure (diaz.)
  α-Naphtylamin
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - Naphthionsäure (diaz.)
  β-Naphtylamin
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure (diaz.)
  α-Naphtylamin
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure (diaz.)
  m-Toluylendiamin
- { Dioxynaphtalinsulfosäure S - Naphthionsäure (diaz.)
  β-Naphtol

Die Herstellung der Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S geschieht unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 54116 bezw. 73551; soweit die aus Amidonaphtolsulfosäure G bezw. Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in der Patentschrift Nr. 57857 bezw. 70201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.

Benzidin (tetraz.)	Dioxynaphtalinmonosulfosäure S-Naphthionsäure (diaz.)			
	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin	Amidonaphtoläther	β-Naphtol
Aussehen des festen Farbstoffes	violettbraunes, metallisch glänzendes Pulver	violettbraunes, metallisch glänzendes Pulver	braunes, bronzeglänzendes Pulver	braunes, bronzeglänzendes Pulver
Farbe der Lösung in Wasser	blauviolett	stumpf rothviolett	blauviolett	blauviolett
Nach Zusatz von Ammoniak	stumpf rothviolett	rothviolett	violett	wenig röthlicher
Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	blau	grünblau	rein blau	rein blau
Nach dem Verdünnen mit Wasser	röthlichblauer Niederschlag	graublauer Niederschlag	graublauer Niederschlag	blauvioletter Niederschlag
4 proc. Färbung auf ungebeizter Baumwolle	blauschwarz	röthlichgraublau	röthlich graublau	schwarzblau

Benzidin (tetraz.)	Dioxynaphtalinmonosulfosäure S-Dehydrothiotoluidindisulfosäure (diaz.)		Dioxynaphtalinmonosulfosäure S-$\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure (diaz.)	
	Amidonaphtoldisulfosäure H	Amidonaphtolsulfosäure G	α-Naphtylamin	m-Toluylendiamin
Aussehen des festen Farbstoffes	braunes, bronzeglänzendes Pulver	braunes, bronzeglänzendes Pulver	braunes, bronzeglänzendes Pulver	graubraunes, metallisch glänzendes Pulver
Farbe der Lösung in Wasser	röthlichblau	blauviolett	stumpf blauviolett	stumpf violett
Nach Zusatz von Ammoniak	unverändert	unverändert	rothviolett	stumpf blauviolett
Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure	grünblau	rein blau	blau	stumpf röthlichblau
Nach dem Verdünnen mit Wasser	violetter Niederschlag	violetter Niederschlag	graublauer Niederschlag	grauvioletter Niederschlag
4 proc. Färbung auf ungebeizter Baumwolle	graublau	bläulich grauschwarz	blaugrau	violettschwarz

Nr. 96929. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Azostilbendisulfosäure.

Farbwerk vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. Rh.

Vom 16. April 1893.

Die in der Patentschrift Nr. 79241 und in den Ber. **26**, 2233 beschriebene Dinitrostilbendisulfosäure geht durch Behandeln mit geeigneten alkalischen Reductionsmitteln in die Azostilbendisulfosäure über:



$$C_{14}H_8N_2O_2(SO_3H)_2 + H_4 = C_{14}H_8N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

Die Alkalisalze derselben sind brauchbare Farbstoffe, die ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade rothorange anfärben und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein grünstichig blauer Farbe lösen.

Kommen bei der Reduction nur zwei Wasserstoffatome zur Verwendung, so erhält man ein orange färbendes Product, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst und zweifellos die Azoxystilbendisulfosäure ist. Durch Behandeln mit sechs Wasserstoffatomen wird dagegen die Lösung der Dinitrostilbendisulfosäure vollständig entfärbt, indem sich offenbar Hydrazostilbendisulfosäure bildet. Schon beim Stehen an der Luft färbt sich diese Lösung, unter theilweiser Rückbildung von Azostilbendisulfosäure, wieder intensiv roth.

Zur Ueberführung der Dinitrostilbendisulfosäure in das entsprechende Azoderivat können nur die, auch bisher zur Umwandlung von Azoxy- in Azokörper technisch gebräuchlichen, stark wirkenden alkalischen Reductionsmittel (FeO, SnO) Verwendung finden.

Am geeignetsten hat sich FeO erwiesen. Selbstverständlich können die in den Patentschriften Nr. 46252 und Nr. 48528 angeführten oxydablen Substanzen die stark wirkenden alkalischen Reductionsmittel nicht annähernd ersetzen; andererseits sind diese vermuthlich deshalb nicht in die erwähnten Patente aufgenommen worden, weil sich die Nitrotoluolsulfosäure zur Toluidinsulfosäure reduciren würde, bevor die Condensation erfolgt.

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man z. B. folgendermaassen:

44,2 kg dinitrostilbendisulfosaures Natron werden in 2000 Litern Wasser kochend gelöst und 110 kg Natronlauge von 40° Bé. und eine concentrirte wässerige Lösung von 111,2 kg Eisenvitriol zugegeben. Die Reduction verläuft ziemlich rasch, indem die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit in tiefroth übergeht. Nach kurzem Aufkochen hat sich das Eisenoxyd krystallinisch abgeschieden; es wird durch Filtriren getrennt, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt und der Farbstoff mit wenig Kochsalz gefällt.

Getrocknet besitzt dasselbe grünlichen Metallglanz; das fein zerriebene Pulver ist roth. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich mit tieforanger Farbe; aus heissem, verdünntem Alkohol scheidet sich der

Körper beim Erkalten krystallinisch ab. Das Barytsalz ist auch in kochendem Wasser unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff rein grünstichig blau; aus der Lösung wird durch Wasserzusatz ein schwarzer Niederschlag abgeschieden, der sich beim weiteren Verdünnen mit schwach gelber Farbe auflöst.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Azostilbendisulfosäure durch Reduction der Dinitrosostilbendisulfosäure — Gegenstand des Patentes Nr. 79241 — mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung.

Nr. 96930. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst der $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-α_1-naphtoë-α_2-sulfosäure.

Basler chemische Fabrik Bindschedler in Basel.

Vom 19. Januar 1894.

Es hat sich gezeigt, dass die $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure des Patentes Nr. 84653 sich mit den Tetrazoverbindungen des Dianisidins und Tolidins zu Farbstoffen combiniren lässt, deren werthvolle Eigenschaften analoge bezw. isomere Farbstoffe nicht aufweisen.

Diese Eigenschaften treten gegenüber den Farbstoffen des Patentes Nr. 75258 (aus der Nigrotinsäure) einerseits dadurch hervor, dass sie in der Baumwollfärberei unerreichte Nüancen bezüglich Grünstichigkeit und Reinheit erzeugen; ausserdem ist ein besonderer, technisch wichtiger Erfolg darin zu erblicken, dass die Farbstoffe zur Verwendung in der Halbwollfärberei besonders geeignet sind. Während nämlich die Farbstoffe des Patentes Nr. 75258 Halbwolle nur in schwachen und missfarbigen Tönen anfärben und somit für die Halbwollfärberei unbrauchbar sind, erzeugen die vorliegenden auf der gemischten Faser lebhafte und satte blaue Nuancen.

Beispiel I.

24 kg Dianisidinbase werden wie üblich in die Tetrazoverbindung übergeführt und in eine sodaalkalische Lösung von 70 kg dioxynaphtoësulfosaurem Natron bei ca. 30° einlaufen gelassen. Zunächst bildet sich ein Zwischenproduct, welches in alkalischer Lösung löslich ist, auf Zusatz von Säuren aber ausfällt. Den bis zur Vollendung der Farbstoffbildung alkalisch gehaltenen Ansatz lässt man 24 Stunden stehen, erwärmt auf ca. 80° und lässt erkalten. Bei genügender Concentration des Ansatzes scheidet sich der Farbstoff in grünlichen Krystallen aus, welche sich in Wasser und concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe lösen. Er färbt Baumwolle und Halbwolle grünstichig blau. Die Färbungen sind alkaliecht, Sodalösung (1:10) bringt sowohl auf den Ausfärbungen als auch in den wässerigen Lösungen keine Veränderung vor.

Beispiel II.

Bei analogem Arbeiten wie im gegebenen Beispiel kann man das Dianisidin durch äquivalente Mengen (21 kg) Tolidin ersetzen und erhält so einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle blau färbt. Die Färbungen siud sodaecht. Der Farbstoff stellt ein bronzeglänzendes Pulver dar. Wasser und concentrirte Schwefelsäure lösen ihn mit blauer Farbe.

Anstatt in den beiden Beispielen von vornherein 2 Mol. der Säure zu verwenden, kann man auch erst das Zwischenproduct darstellen und dann das zweite Molecül der Säure zugeben.

In nachstehender Tabelle ist die Verschiedenheit der Färbungen zusammengestellt, welche mittelst der analogen Farbstoffe aus den beiden bis jetzt bekannt gewordenen Dioxynaphtoësulfosäuren erzielt werden:

		Färbt ungebeizte Baumwolle in hellen Tönen	In satten Tönen
Farbstoff aus Dianisidin +	2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure des Patentes Nr. 67000	grünlich grau (nach Angaben der Patentschrift Nr. 75258)	blauschwarz
	2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure des Patentes Nr. 84653	rein blau	grünstichig blau
Farbstoff aus Tolidin +	2 Mol. Nigrotinsäure des Patentes Nr. 67000	bläulich grau (nach Angaben der Patentschrift Nr. 75258)	grauschwarz
	2 Mol. Dioxynaphtoësulfosäure des Patentes Nr. 84653	blau	blau

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Halbwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen des Dianisidins und Tolidins mit 2 Mol. der Dioxynaphtoësulfosäure des Patentes Nr. 84653 combinirt.

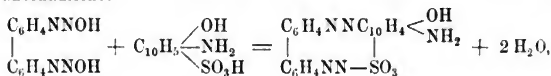
Nr. 97098. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Zwischenproducten mit zwei combinationsfähigen Diazogruppen.

Dr. Martin Lange in Amsterdam.

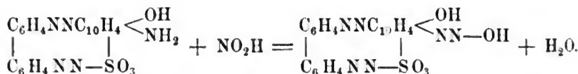
Vom 27. Mai 1896.

In den Patentschriften Nr. 64398, 80003, sowie 67104 ist eine Methode für die Darstellung von Zwischenverbindungen mit zwei combinationsfähigen Diazogruppen angegeben, bestehend in der Combination von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der γ-Amidonaphtolsulfosäure bezw. der β-Amidonaphtoldisulfosäure und darauf folgender Diazotirung der so erhaltenen Zwischenverbindungen.

Der chemische Vorgang wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:



sowie:



In Wirklichkeit verläuft jedoch schon die erste Phase der Reaction nicht quantitativ nach der ersten der angegebenen Gleichungen, sondern im günstigsten Falle unter Bildung von Nebenproducten, welche unter Umständen die Hauptreaction ausmachen können, indem auch die Amidogruppe der Amidonaphtole sich activ an der Reaction betheiligt.

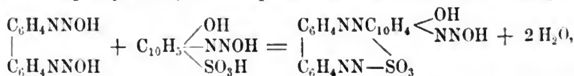
Lässt man nämlich zu einer mit Soda stark alkalisch gemachten Lösung von z. B. Tetrazodiphenyl eine Lösung von γ-Amidonaphtolsulfosäure langsam einfliessen, so ist schon nach Verbrauch von $^1/_2$ Mol. der letzteren alle Tetrazoverbindung verschwunden, während sehr lebhaft Stickstoff entwickelt wird. Selbstverständlich kann alsdann die gewünschte diazotirbare Zwischenverbindung nicht entstanden sein.

Arbeitet man aber wie in den Patentschriften angegeben und lässt 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure rasch oder sofort einlaufen, so wird die gewünschte Zwischenverbindung nicht einheitlich gebildet, sondern es verläuft die Reaction zum Theil wie vorher angegeben, zum Theil aber unter Farbstoffbildung.

Werden aber die so erhaltenen Producte nach dem Ansäuern der viel Soda enthaltenden Masse (was in der Technik eine nicht gerade angenehme Operation ist) diazotirt, so können die gewünschten „zwei Diazogruppen enthaltenden" Zwischenverbindungen auch nicht einheitlich dargestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Beobachtung zu Grunde, dass die Tetrazoverbindungen sich mit den Diazonaphtolen und deren Derivaten zu combiniren vermögen, und dass hierbei quantitativ Zwischenverbindungen entstehen, welche zwei combinationsfähige Diazogruppen enthalten.

Diese allgemeine Reaction verläuft z. B. bei der Combination von Tetrazodiphenyl und γ-Diazonaphtolsulfosäure nach der Gleichung:



indem eine Diazogruppe der Tetrazoverbindung in denjenigen Ring des Naphtalins eingreift, welcher die Hydroxylgruppe enthält.

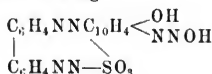
In ganz gleicher Weise reagiren die anderen Tetrazoverbindungen mit den Diazonaphtolen und deren Substitutionsproducten.

Zur technischen Darstellung derartiger zwei Diazogruppen enthaltenden Zwischenverbindungen verfährt man allgemein in der Weise, dass man in die alkalische bezw. mit einem Alkalicarbonat versetzte Lösung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung allmälig 1 Mol. eines Diazonaphtols oder eines Derivates eines solchen einträgt und bis zum Schluss alkalisch hält.

Alle diese so darstellbaren Zwischenverbindungen sind werthvolle Vorproducte für die Erzeugung von Azofarbstoffen durch weitere Kuppelung derselben mit den bekannten Componenten.

Beispiel I.

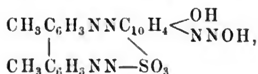
18,4 kg Benzidinbase diazotirt man in wässeriger Lösung unter Zusatz von 50 kg Salzsäure mit 13,8 kg Nitrit wie üblich, desgleichen 23,8 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure unter Zusatz von 25 kg Salzsäure mit 6,9 kg Nitrit. Hierauf versetzt man die Lösung des Tetrazodiphenyls mit einer Lösung von 50 kg Soda und lässt die diazotirte Amidonaphtolsulfosäure unter Umrühren langsam einlaufen. Es scheidet sich sofort die Zwischenverbindung



als dicker blauer Niederschlag ab. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendigt, was man daran erkennt, dass alles Tetrazodiphenyl verschwunden ist.

Beispiel II:

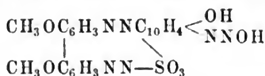
Diazotirt man an Stelle von 18,4 kg Benzidin die äquivalente Menge Tolidin = 21,2 kg und verfährt im Uebrigen wie im Beispiel 1 angegeben, so erhält man die entsprechende Verbindung



welche sich wenig von der nach Beispiel I erhaltenen unterscheidet.

Beispiel III:

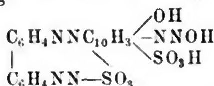
Ersetzt man in Beispiel I die 18,4 kg Benzidin durch die äquivalente Menge Dianisidin = 24,4 kg und verfährt im Uebrigen wie dort angegeben, so erhält man die Zwischenverbindung:



als blauen Niederschlag.

Beispiel IV.

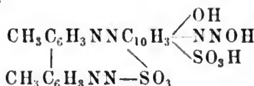
Ersetzt man in Beispiel I die 23,8 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure durch die äquivalente Menge Amidonaphtolsäure H, so scheidet sich die Zwischenverbindung



bezw. das Natronsalz derselben zum grössten Theil in violettblauen Flocken ab. Diese Substanz ist in Wasser erheblich leichter löslich als die vorher genannten Verbindungen.

Beispiel V.

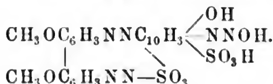
Ersetzt man in Beispiel IV die Benzidinbase durch die äquivalente Menge Tolidin und verfährt sonst wie erwähnt, so erhält man die Zwischenverbindung



von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die dort erhaltene homologe Verbindung.

Beispiel VI.

Ersetzt man in Beispiel IV die Benzidinbase durch die äquivalente Menge Dianisidin und verfährt wieder wie dort, so erhält man die entsprechende um zwei Methoxylgruppen reichere Verbindung



Patentanspruch: Darstellung von Zwischenverbindungen, welche zwei combinationsfähige Diazogruppen enthalten, durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines diazotirten Amidonaphtols bezw. eines Derivates desselben.

Nr. 97101. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsproducten des Benzidins.

Levinstein Limited. Crumpsall Vale Chemical Works in Manchester.

Zusatz zum Patente Nr. 94410 vom 20. November 1896.

Vom 20. März 1897.

In der Patentschrift Nr. 94410 ist die Darstellung einer dichlorirten Base aus Benzidin beschrieben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten wurde gefunden, dass sich solche Chlorderivate auch vom

Tolidin gewinnen lassen, und ferner, dass man auf analoge Weise auch zu dibromirten Paradiaminen gelangen kann.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass man zu ähnlichen oder identischen Körpern gelangt, wenn man anstatt nascirendes Chlor oder Brom auf die acetylirten Basen einwirken zu lassen, längere Zeit einen Strom freien Chlors oder Broms durch die in Wasser oder Salzlösungen fein suspendirten acetylirten Paradiamine leitet. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Halogenderivate des Benzidins sind wesentlich verschieden von den in den Ber. 24, S. 82 bis 86 beschriebenen Producten, welche durch Einwirkung freien Chlors bezw. Broms auf Benzidin oder seine Salze in Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure gewonnen werden. Nach den l. c. gemachten Angaben entstehen bei Arbeiten ohne überschüssige Halogenwasserstoffsäure stark gefärbte, chlorhaltige Oxydationsproducte, bei denen die Amidogruppe der Base mehr oder minder verändert ist. Durch einen grossen Ueberschuss an freier Halogenwasserstoffsäure soll beim Bromiren die Oxydation vermieden werden und unter Eintritt von 4 Atomen Brom in das Molecül quantitativ Tetrabrombenzidin entstehen. Zur Darstellung von directen Baumwollfarbstoffen sind diese Verbindungen vollständig unbrauchbar. Der grosse Vortheil des vorliegenden Verfahrens gegenüber dem citirten besteht vor Allem darin, dass durch vorherige Acetylirung die Amidogruppen des Benzidins gegen jede Oxydation geschützt werden, und dass es gelingt, mittelst der theoretischen Menge von Halogenen 2 Atome Chlor bezw. Brom in das Benzidinmolecül, und zwar in die Orthostellung der Amidogruppen einzuführen. Die technischen Effecte, die hierdurch erzielt werden, sind bereits im Hauptpatent genügend betont. Es sei hier nur erwähnt, dass auffallender Weise die Nuancen der aus Dibrombenzidin gewonnenen Baumwollfarbstoffe kaum merklich blauer sind, als diejenigen aus der dichlorirten Base. Ferner, dass die Tetrazofarbstoffe aus Dichlor- bezw. Dibromtolidin mit Naphtylaminsulfosäuren viel gelbstichiger roth färben, als diejenigen aus der entsprechenden halogenirten Benzidinbase, ja als die aus Benzidin und Tolidin selbst.

Beispiel I.

Darstellung von Dichlorbenzidin durch Einleiten freien Chlors.

26,8 kg Diacetbenzidin werden, um es in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, in 55 kg Schwefelsäure, 66° B., gelöst und durch Ausgiessen auf 350 kg Eis wieder ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt. Derselbe wird in ca. 200 Liter Salzwasser suspendirt, etwas Eisendraht als Chlorüberträger zugegeben und unter äusserer Kühlung so lange ein Strom freien Chlors durchgeleitet, als dieser noch absorbirt wird bezw. bis eine herausgenommene Probe, wenn verseift, tetrazotirt und mit Naphthionsäure combinirt, keine Zunahme nach Blauroth mehr zeigt. Zur Verseifung kocht man 1 Gewthl. des Diacetylderivates 12 bis 15 Stunden mit ca. 3 Thln. 35 proc. Salzsäure, oder besser 1 Thl. Acetyl-

verbindung mit ungefähr der doppelten Menge 50 proc. Schwefelsäure während 2 bis 3 Stunden. Durch Alkali wird die freie Base gefällt. Sie zeigt sich identisch mit der nach dem Verfahren des Hauptpatentes gewonnenen. Zur technischen Darstellung empfiehlt sich jedoch mehr der dort beschriebene Weg.

Beispiel II.

Darstellung von Dibrombenzidin durch Einwirkung von nascirendem Brom.

26,8 kg Diacetbenzidin werden in 55 kg Schwefelsäure, 66° B., gelöst und durch Ausgiessen in 400 Liter Wasser in feiner Suspension erhalten. In dieselbe lässt man unter Kühlung und stetem Rühren 300 Liter einer unterbromigsauren Natronlösung — die im Liter 160 g actives Brom enthält — einfliessen. Gleich beim Beginn der Reaction tritt tiefe Dunkelfärbung ein, und das Endproduct der Reaction stellt einen fast schwarzen Niederschlag dar. Zur Reinigung kocht man ihn nach dem Filtriren einige Zeit mit verdünnter Sodalösung, die alles anhaftende Brom aufnimmt, und erhält so die bromirte Acetylbase als schwach gelbgefärbtes Krystallpulver. Sie ist äusserst schwer löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Verseifung geschieht analog, wie bei der Chlorbase beschrieben. Die freie Base ist nicht luftbeständig und färbt sich beim längeren Liegen an der Luft stark dunkel; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die salzsauren und schwefelsauren Salze — gelbe, krystallinische Pulver — sind im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen des Benzidins leicht löslich in heissem Wasser. Eine Brombestimmung nach Carius ergab annähernd stimmende Werthe für Dibrombenzidin Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 103 bis 104° C.

Beispiel III.

Dieselbe Base entsteht, wenn man während mehrerer Stunden durch eine neutrale, kalte, wässerige Suspension von Diacetbenzidin einen mit Brom gesättigten Luftstrom leitet. Zweckmässig setzt man etwas metallisches Eisen als Ueberträger zu. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog, wie im vorigen Beispiel beschrieben. Vergleichende Ausfärbungen von Farbstoffen aus nach beiden Methoden gewonnenen Basen ergaben ihre volle Identität. Der Diazofarbstoff aus der Base mit 2 Mol. Naphthionsäure färbt auffallender Weise kaum blaustichiger roth, als der entsprechende Farbstoff aus der dichlorirten Base.

Beispiel IV.

Darstellung von Dichlortolidin durch Einwirkung von nascirendem Chlor auf Diacettolidin, Schmelzpunkt 306° C. (Gerber, Ber. 21, 746.)

Das Verfahren ist ganz analog dem im Hauptpatent beschriebenen. Das entstehende Dichlordiacettolidin ist ein schwach gelbgefärbtes kry-

stallinisches Pulver; es ist etwas löslicher in den meisten Lösungsmitteln als die entsprechende Benzidinverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 290° C. Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab folgende Werthe: gefunden 20,2 Proc. Cl, Theorie 19,42 Proc. Cl. Die freie Base wird analog der Chlorbenzidinbase durch Verseifung des Diacetylderivates als weisses, krystallinisches Pulver erhalten, das sich an der Luft aber sehr rasch dunkel färbt. Die freie Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Das salzsaure Salz und ebenso das schwefelsaure Salz sind im Gegensatz zum Tolidinsulfat leicht löslich in heissem Wasser. Die hier beschriebenen Chlor- bezw. Brombasen sollen zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen benutzt werden.

Patentansprüche:

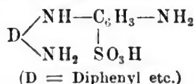
1. Aenderung des durch das Patent Nr. 94410 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Halogensubstitutionsproducten des Benzidins, darin bestehend, dass man an Stelle des dort benutzten nascirenden Chlors hier freies Chlor auf Diacetbenzidin einwirken lässt und das entstehende Chlordiacetbenzidin nach bekannten Methoden verseift.
2. Aenderung des durch das Patent Nr. 94410 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man das dort benutzte Chlor durch nascirendes oder freies Brom ersetzt und die entstandenen Bromacetylderivate nach üblicher Weise verseift.
3. Aenderung des durch das Patent Nr. 94410 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle des dort benutzten Diacetbenzidins hier das Diacettolidin — Schmelzpunkt 306° C. — durch nascirendes oder freies Chlor bezw. Brom halogenisirt und die entstandenen Halogenderivate nach bekannten Methoden verseift.

Nr. 97105. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Amidophenylbenzidinsulfosäure und deren Homologen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 10. Mai 1896.

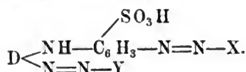
Die Erfindung betrifft die Herstellung substantiver Farbstoffe aus den Producten der allgemeinen Zusammensetzung:



(D = Diphenyl etc.)

welche bei der Einwirkung von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf Benzidin, Tolidin, Dianisidin etc. und nachfolgende Reduction der Nitrogruppe entstehen. Diese Producte ergeben bei ihrer Tetrazotirung

und Combination mit den üblichen Componenten eine Reihe werthvoller Farbstoffe vom allgemeinen Typus:



X und Y können sowohl Amine, Phenole, Amidophenole als auch Azokörper sein.

Die technische Brauchbarkeit dieser neuen Farbstoffe liegt darin begründet, dass sie sich gleichzeitig von den Basen der Diphenylreihe und vom Diphenyl ableiten und ausserdem zufolge der vorhandenen Sulfogruppe eine höhere Löslichkeit besitzen als die entsprechenden Combinationen der Benzidinreihe.

Beispiel I.

37,7 kg p-amidophenylbenzidin-o-sulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und die dunkelbraune Lösung unter Umrühren auf mit 100 kg Salzsäure von 12° B. gemischtes Eis gegossen. Durch Zufliessenlassen von 13,8 kg Natriumnitrit in wässeriger Lösung wird die zunächst in Form brauner Flocken ausgeschiedene Säure in ihre ebenfalls schwer lösliche, braun gefärbte Tetrazoverbindung übergeführt. Diese lässt man alsdann in eine Lösung von 44,8 kg α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure einlaufen, die man mittelst Soda bis zum Ende der Reaction alkalisch erhält. Der Farbstoff bildet sich glatt und sofort. Nach mehrstündigem Rühren wird aufgewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er stellt ein schwarzes, metallglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure violett löst. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff röthlich blaue Nuancen.

Beispiel II.

37,7 kg p-amidophenylbenzidin-o-sulfosaures Natron werden in erwähnter Weise tetrazotirt und in essigsaurer Lösung mit 49 kg naphthionsaurem Natron combinirt. Wenn die Reaction vollendet ist, macht man mit Soda alkalisch, worauf der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden und in üblicher Weise isolirt wird. Er stellt ein rothbraunes Pulver dar, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst und ungebeizte Baumwolle roth anfärbt.

Beispiel III.

Die Tetrazoverbindung aus 37,7 kg p-amidophenylbenzidin-o-sulfosaurem Natron wird zu einer mit Soda stark alkalisch gehaltenen Lösung von 47,8 kg Amidonaphtolsulfosäure γ allmälig hinzugegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird aufgewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er stellt im trockenen Zustande ein schwarzes, metallglänzendes Pulver dar, das sich in Schwefelsäure mit violetter, in Wasser mit blauer Farbe löst und ungebeizte Baumwolle schwärzlich blau

färbt. Den so gebildeten Farbstoff kann man in Substanz und auf der Faser von Neuem tetrazotiren und mit Toluylendiamin combiniren, wodurch ein tiefes Schwarz erzeugt wird.

Zur Darstellung gemischter Farbstoffe verfährt man folgendermaassen:

Beispiel IV.

37,7 kg p-amidophenylbenzidin-o-sulfosaures Natron werden tetrazotirt und zu einer salzsauren Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in salzsaurer Lösung hinzugegeben. Die kalt gehaltene Flüssigkeit wird darauf nach mehrstündigem Rühren mit überschüssigem Natriumacetat versetzt und zu einer Lösung von 24,5 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure hinzugegeben. Die Farbstoffbildung vollendet sich sehr rasch; es wird mit Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in üblicher Weise isolirt. Er stellt ein braunes Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle roth färbt.

Bei der Herstellung der gemischten Farbstoffe kann man auch so verfahren, dass man zunächst die p-Nitrophenylbenzidin-o-sulfosäure in ihre Diazoverbindung verwandelt, diese zuerst mit einem Farbstoffcomponenten verbindet und nach darauf folgender Reduction und wiederholter Diazotirung den anderen Componenten anfügt.

Beispiel V.

40,7 kg p-nitrophenylbenzidin-o-sulfosaures Natron werden in siedendem Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und angesäuert, wobei sich die freie Nitrosäure in Gestalt brauner Flocken abscheidet. Dieselbe wird durch Zusatz von 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt und in eine sodaalkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure eingetragen. Nach beendeter Combination wird der Farbstoff in üblicher Weise isolirt und in noch feuchtem Zustande in eine Lösung von 50 kg Schwefelnatrium eingetragen und durch zweistündiges Erhitzen auf 60 bis 70° C. in die entsprechende Amidoazoverbindung übergeführt. Nach der Isolirung aus der Reactionsflüssigkeit wird die Amidoazoverbindung mit Hülfe von Salzsäure und 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt und alsdann zu einer sodaalkalischen Lösung von 23,9 kg Amidonaphtolsulfosäure γ hinzugegeben. Der so erzielte Farbstoff stellt ein schwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst und ungebeizte Baumwolle blauschwarz färbt. Der Farbstoff kann auf der Faser und in Substanz diazotirt und von Neuem mit Aminen und Phenolen combinirt werden. So erhält man z. B. mit m-Toluylendiamin tiefschwarze Nuancen.

Wie ferner gefunden wurde, können Trisazofarbstoffe unter Benutzung der neuen Diamidoverbindungen auch in der Weise hergestellt werden, dass man sogenannte Zwischenproducte, welche eine diazotirbare Componente enthalten, in Tetrazoverbindung überführt und alsdann mit Aminen oder Phenolen combinirt.

Beispiel VI.

Wird z. B. das Zwischenproduct, welches gemäss Beispiel IV aus 37,7 kg amidophenylbenzidinsulfosaurem Natron und 14,3 kg α-Naphtylamin erhalten wird, mit 6,9 kg Nitrit in salzsaurer Lösung diazotirt und alsdann in sodaalkalischer Lösung mit 47,8 kg Amidonaphtolsulfosäure γ combinirt, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle tief schwarzblau färbt. Dieser Farbstoff kann sowohl auf der Faser wie in Substanz weiter diazotirt werden und liefert alsdann mit m-Toluylendiamin ein tiefes und volles Schwarz.

Beispiel VII.

Wird das Zwischenproduct, das aus 37,7 kg amidophenylbenzidinsulfosaurem Natron und 23,9 kg Amidonaphtolsulfosäure γ in sodaalkalischer Lösung erhalten wird, nach Zusatz von Salzsäure in 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt und alsdann mit 24,4 kg m-Toluylendiamin in sodaalkalischer Lösung combinirt, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwarz färbt.

Bei der Herstellung von gemischten Farbstoffen bezw. von Trisazofarbstoffen mit Hülfe der Amidophenylbenzidinsulfosäure können als Componenten auch bereits fertig gebildete Azofarbstoffe Verwendung finden.

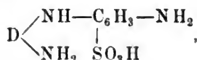
Beispiel VIII.

Combinirt man das Zwischenproduct, welches gemäss Beispiel V oder auf andere Weise aus 1 Mol. p-amidophenylbenzidin-o-sulfosaurem Natron (37,7 kg) und 1 Mol. Salicylsäure (13,8 kg) erhalten wird, in sodaalkalischer Lösung mit demjenigen Azofarbstoff, der aus 13,8 kg p-Nitranilin und 23,9 kg Amidonaphtolmonosulfosäure S in salzsaurer Lösung erhalten wird, so erzielt man einen Farbstoff, welcher getrocknet ein schwarzes Pulver bildet, sich in Wasser mit grüner Farbe löst und ungebeizte Baumwolle grün färbt.

Verwendet man in den angegebenen Beispielen an Stelle der p-Amidophenylbenzidin-o-sulfosäure die analogen vom Tolidin oder Dianisidin sich ableitenden Producte, so erhält man Farbstoffe, welche durchgehend blauere Nuancen besitzen als die in den Beispielen beschriebenen Producte.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Amidoderivaten der allgemeinen Formel:



$$D\begin{cases} NH-C_6H_3-NH_2 \\ \quad\quad\; | \\ NH_2 \quad SO_3H \end{cases},$$

welche gleichzeitig vom Benzidin und Diphenylamin sich ableiten, bestehend in der Darstellung von einfachen und ge-

mischten Disazofarbstoffen, indem man die aus oben genannten Diamidoverbindungen entstehenden Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. ein und desselben oder verschiedener Amine und Phenole bezw. deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt.

a) Die specielle Ausführungsform des vorstehend gekennzeichneten Verfahrens unter Verwendung derjenigen Basen, in denen D bedeutet: Diphenyl, Ditolyl und Diphenoläther, und unter Benutzung nachstehender Amine und Phenole: Naphthionsäure, α-Naphtylamin, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäure NW, Salicylsäure, Amidonaphtolmonosulfosäure γ und m-Toluylendiamin.

2. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen aus Amidoderivaten der oben genannten Formel, darin bestehend, dass man diejenigen Monoazofarbstoffe, welche durch Combination von 1 Mol. diazotirter Nitrophenylbenzidin-o-sulfosäure mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols entstehen, nach Reduction der Nitrogruppe abermals diazotirt und daraufhin mit 1 Mol. desselben oder eines anderen Amins oder Phenols bezw. der Sulfo- oder Carbonsäure combinirt.

a) Die specielle Ausführungsform unter Benutzung der unter 1 a) erwähnten Basen bezw. Amine und Phenole.

3. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Amidoderivaten der oben genannten Formel, darin bestehend, dass man die gemäss Anspruch 1 erhaltenen einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe, sofern dieselben diazotirbare Amidogruppen enthalten, nach dem Diazotiren mit Aminen, Phenolen sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt.

4. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidoderivaten der oben gekennzeichneten Formel, darin bestehend, dass man diejenigen Zwischenproducte, welche gemäss Anspruch 1 aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung der oben genannten Basen und 1 Mol. einer wieder diazotirbaren Componente gewonnen werden, nach erfolgter Diazotirung mit 2 Mol. eines Amins, Phenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt.

5. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, indem man diejenigen Zwischenproducte, welche gemäss Anspruch 1 aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung der oben genannten Basen und 1 Mol. eines Amins oder Phenols bezw. einer Sulfo- oder Carbonsäure derselben entstehen, mit 1 Mol. eines solchen Azofarbstoffes combinirt, welcher zur Aufnahme einer ferneren Azogruppe befähigt ist.

Nr. 97210. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Nitroazofarbstoffen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 15. Juli 1896.

Durch das Verfahren wird die Darstellung von Azofarbstoffen erzielt, welche die vegetabilische Faser, ohne vorhergehendes Beizen, in dunklen, satten Farben anfärben, die gegen Säuren und Alkalien beständig sind. Dieses Verfahren ist eine Erweiterung des durch das Patent Nr. 56456 geschützten.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich vor denjenigen des Patentes Nr. 56456 durch folgende Eigenschaften aus:

1. Durch leichtere Anwendbarkeit. Die nach dem Patent Nr. 56456 erhaltenen Farbstoffe erfordern nämlich die Gegenwart von Aetznatron und von bedeutenden Mengen Kochsalz, ohne dass jedoch das Farbbad ausgezogen würde. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe färben dagegen in wässeriger Lösung, der geringe Mengen der üblichen Salzlösungen, wie Kochsalz oder kohlensaures Natron, zugesetzt sein können. Dabei wird mit 1 oder 3 Proc. das Farbbad vollständig ausgenutzt.

2. Durch die grosse Verschiedenheit der Nuancen. Nach dem Patent Nr. 56456 werden rothe bis blaurothe Farbstoffe erhalten, während das vorliegende Verfahren dunkel blaugrüne Töne giebt.

Als Ausgangsmaterial dienen diejenigen Wolle färbenden Farbstoffe, welche nach den Patenten Nr. 65651 und 75015 entstehen, wenn p- und m-Nitranilin mit Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer Lösung gepaart und dann weiter alkalisch combinirt werden mit den im Anspruch angegebenen Diazoverbindungen.

Zu diesen Farbstoffen kommen noch diejenigen, welche man aus p-Nitro-o-toluidin und m-Nitro-p-toluidin erhält, und die in den oben genannten Patentschriften nicht beschrieben sind.

Diese Farbstoffe werden leicht und quantitativ in Azoxyaminfarbstoffe übergeführt, durch Reduction in alkalischer Lösung mittelst Traubenzucker, Zinnoxydul oder arseniger Säure, d. h. durch Reductionsmittel, die auch in dem Verfahren des Patentes Nr. 56456 Anwendung gefunden haben.

Die Darstellung kann auf zweierlei Art erfolgen:

1. Die Diazoverbindung des Nitramins wird zuerst nach dem Verfahren der Patente Nr. 65651 und 75015 in saurer Lösung mit Amidonaphtoldisulfosäure H gepaart, dann weiter mit einer anderen Diazoverbindung in alkalischer Lösung verbunden und endlich in Azoxyaminverbindung übergeführt, oder

2. die Diazoverbindung des Nitramins wird mit Amidonaphtoldisulfosäure H gepaart, der Farbstoff in Azoxyaminfarbstoff übergeführt und dieser weiter mit einer Diazoverbindung gekuppelt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Farbstoffe sind identisch.

Beispiel I.

Man löst den nach den Verfahren der Patente Nr. 75015 bezw. 65651 aus 13,8 kg p-Nitranilin und Diazobenzol erhaltenen Farbstoff in 1500 Litern Wasser, giebt der Lösung 150 Liter Natronlauge von 40° B. und 11 kg Traubenzucker hinzu und erwärmt 4 bis 5 Stunden auf 40 bis 50° C. Der gebildete Farbstoff wird ausgesalzen, gepresst und getrocknet; er stellt ein schwarzes, bronzeglänzendes Pulver dar, dessen wässerige Lösung ungebeizte Baumwolle dunkelgrün ausfärbt.

Beispiel II.

14,2 kg p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) werden mit Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer Lösung gepaart und, wie in der Patentschrift Nr. 91507 angegeben, mit Traubenzucker in Azoxyaminfarbstoff übergeführt.

Dieser Farbstoff ist gegen Säure sehr empfindlich und ohne technischen Werth. Dieser Uebelstand verschwindet durch darauffolgende Paarung mit einem zweiten Diazokörper. Zu dem Zwecke löst man die aus oben angegebenen Gewichtsmengen erhaltene Paste in 1500 Litern Wasser und lässt in die alkalisch gehaltene Lösung die Diazoverbindung von 9,3 kg Anilin oder 10,7 kg p-Toluidin einfliessen.

Der erhaltene Farbstoff, der durch Aussalzen, Pressen und Trocknen gewonnen wird, stellt ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver dar, das sich leicht in Wasser löst und ungebeizte Baumwolle mit dunkel blaugrüner Farbe ausfärbt.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten der auf obige Weise erhaltenen Farbstoffe angegeben.

In alkalischer Lösung weiter combinirt mit		Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer Lösung combinirt mit den Diazoverbindungen von			
		p-Nitranilin, Schmp. 147°	p-Nitro-o-toluidin, Schmp. 127°	m-Nitranilin. Schmp. 110°	m-Nitro-p-toluidin Schmp. 77°
Anilin	nach erfolgter Condensation zu Azoxy-Disazofarbstoffen	blaugrün	blaugrün	blau	—
p-Toluidin		—	—	—	grünblau
o-Toluidin		—	blau	—	—
α-Naphtylamin . .		—	—	—	—
m-Sulfanilsäure . .		—	—	—	—
p-Sulfanilsäure . .		—	blaugrün	—	—
p-Toluidinsulfosäure (1-2-4) . .		—	—	—	—
o-Toluidinsulfosäure (1-2-5) . .		—	blau	—	—

Patentansprüche:

Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen, welche Baumwolle dunkelblau und blaugrün färben, darin bestehend, dass Nitroazofarbstoffe nach dem Verfahren des Patentes Nr. 56456 in alkalischer Lösung zu Azoxyazofarbstoffen reducirt werden, wobei man die aus den Diazoverbindungen von p-Nitranilin (Schmelzp. 147°), m-Nitranilin (Schmelzp. 110°), p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) oder m-Nitro-p-toluidin (Schmelzp. 77°) in saurer Lösung mit Amidonaphtoldisulfosäure H erhältlichen Farbstoff

a) entweder in Azoxyaminfarbstoffe verwandelt und von diesen weiter gemäss den Patenten Nr. 65651 und 75015 in alkalischer Lösung 1. diejenigen aus p-Nitranilin mit den Diazoverbindungen von Anilin, o- oder p-Toluidin, α-Naphtylamin oder m-Sulfanilsäure; 2. diejenigen aus m-Nitranilin mit der Diazoverbindung von Anilin; 3. diejenigen auf p-Nitro-o-toluidin mit den Diazoverbindungen von Anilin, o- oder p-Toluidin, p-Sulfanilsäure, p-Toluidinsulfosäure 1, 2, 4 oder o-Toluidinsulfosäure 1, 2, 5; 4. diejenigen aus m-Nitro-p-toluidin mit der Diazoverbindung von p-Toluidin kuppelt, oder

b) zuerst gemäss den Patenten Nr. 65651 und 75015 mit den zuletzt genannten Diazoverbindungen kuppelt un dann in Azoxyaminfarbstoffe überführt.

Nr. 97244. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung basischer Disazofarbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 27. October 1896.

Wie sich gezeigt hat, besitzen basische Disazofarbstoffe, die eine aromatische Amidoammoniumbase als Componente enthalten, die technisch wichtige Eigenschaft, Wolle und Baumwolle neben einander im sauren Bade anzufärben. Solche Disazofarbstoffe werden erhalten, wenn man aromatische Amidoammoniumbasen diazotirt und mit anderen Componenten vereinigt.

Es wurde nun gefunden, dass man zu Disazofarbstoffen mit den gleichen werthvollen Eigenschaften auch gelangt, indem man Amidoazokörper diazotirt und mit aromatischen Oxyammoniumbasen, z. B. mit Oxyphenyltrimethylammonium oder mit $\beta_1 \beta_4$-Oxynaphtalintrimethylammonium verbindet.

Beispiel I.

23,3 kg salzsaures Amidoazobenzol werden mit 18 kg Salzsäure (20° B.) und 7 kg Natriumnitrit diazotirt, die entstandene Lösung mit 22 kg krystallisirtem Natriumacetat versetzt und in eine Lösung, enthaltend 24 kg β_1-Naphtol-β_4-trimethylammoniumchlorid, einlaufen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich in rothen Flocken aus, und die

Fällung wird durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt. Nach dem Filtriren wird der Farbstoff in heissem Wasser gelöst und darauf ausgesalzen. Er färbt Wolle und Baumwolle in saurem Bade kirschroth an.

Beispiel II.

Amidoazotoluol bildet beim Diazotiren und Kuppeln mit β_1-Naphtol-β_4-trimethylammoniumchlorid unter obigen Bedingungen einen Farbstoff von ähnlicher Nuance und gleichen Eigenschaften wie Amidoazobenzol.

Beispiel III.

Amidoammoniumbase (diazotirt) + α-Naphtylamin giebt beim Diazotiren und Kuppeln mit β_1-Naphtol-β_4-trimethylammoniumchlorid einen Farbstoff, der in Wasser sehr leicht löslich ist und Wolle wie Baumwolle in saurem Bade bordeauxroth anfärbt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von basischen, zum Färben von Halbwolle geeigneten Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man $\beta_1\beta_4$-Oxynaphtalintrimethylammoniumbase mit den Diazoderivaten von Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, m-Trimethylammoniumbenzolazo-α-naphtylamin umsetzt.

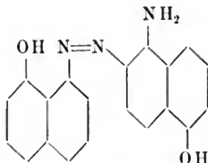
Nr. 97284. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol- bezw. dessen Sulfosäuren und diazotirten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 95190 vom 22. October 1896.

Vom 26. Januar 1897.

In der Patentschrift Nr. 95190 ist gezeigt, dass die Atomgruppirung



zu blauen Farbstoffen führt. Als Ausführungsform war die Combination der diazotirten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol in saurer Lösung beschrieben. Es hat sich nun ergeben, dass auch bei Verwendung der α_2-Monosulfosäure, $\alpha_2\beta_3$, -$\alpha_3\beta_2$, -$\alpha_3\beta_4$-Disulfosäure an erster Stelle ähnliche blaue Wollfarbstoffe erhalten werden. An dem Verfahren selbst wird in diesem Falle nichts ge-

ändert. An zweiter Stelle lassen sich Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols mit gleichem Erfolge wie dieses selbst anwenden.

Beispiel: 32 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) werden in bekannter Weise diazotirt; die abgeschiedene Diazoverbindung wird in die mit 30 kg Natriumacetat versetzte Lösung von $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure eingetragen. Nach kurzer Zeit erhält man eine dunkelblaue Lösung des Farbstoffs, aus welcher dieser leicht mit Kochsalz abgeschieden werden kann. Es färbt Wolle tiefblau.

An Stelle der H-Säure können andere Sulfosäuren des Periamidonaphtols, an Stelle der $\alpha_1\alpha_3\beta_3$- z. B. die $\alpha_1\alpha_3\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure verwendet werden.

Die Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Combinirt mit		
	$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol	$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure	$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure
Diazotirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blau	rothblau	rothblau
Diazotirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure	grünblau	blau	blau
Diazotirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure	grünlich blau	blau	blau
Diazotirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure	grünlich blau	grünblau	grünblau
Diazotirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure	indigoblau	graublau	graublau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 95190, darin bestehend, dass

a) an Stelle der diazotirten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-sulfosäure hier die $\alpha_2\beta_3$-, -$\beta_2\alpha_3$-, -$\alpha_3\beta_4$-Disulfosäure oder α_2-Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols mit $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol,

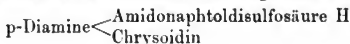
b) an Stelle des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols hier die $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_3- oder -β_4-sulfosäure mit den Diazoderivaten der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-, -$\alpha_2\beta_3$-, -$\beta_2\alpha_3$-, -$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure oder α_2-monosulfosäure combinirt werden.

Nr. 97437. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 26. Januar 1893.

Durch das Patent Nr. 84079 ist ein Verfahren zur Darstellung gemischter substantiver Azofarbstoffe der allgemeinen Formel:



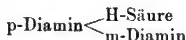
wobei unter Chrysoidinen ganz allgemein die durch Einwirkung irgend welcher Diazoverbindungen auf m-Diamine erhältlichen Körper verstanden werden, geschützt.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen hat sich nun herausgestellt, dass diejenigen Farbstoffe dieser Reihe, welche durch Kuppeln mit schwer löslichen, weder Sulfo- noch Carboxylgruppen enthaltenden Chrysoidinen erhalten werden, sich wesentlich leichter und auch einheitlicher und reiner darstellen lassen, wenn man, anstatt das Zwischenproduct aus p-Diamin und H-Säure mit dem fertigen Chrysoidin zu kuppeln, auf den Farbstoff



die betreffende Diazoverbindung einwirken lässt. Die Diazoverbindung greift dann nämlich erwiesenermaassen nicht in den Naphtalinkern, sondern in den Benzolkern ein. Die Constitution der so erhaltenen Farbstoffe ist also verschieden von derjenigen der Farbstoffe des Patentes Nr. 66351, wo in den Naphtalinkern der Amidonaphtolsulfosäure zwei Diazoverbindungen eingegriffen haben.

Es wurde ferner gefunden, dass man zu sehr ähnlichen Resultaten gelangt, wenn man, anstatt die Diazoverbindungen auf Diazokörper der Zusammensetzung



einwirken zu lassen, dieselben mit solchen Diazokörpern reagiren lässt, die an Stelle der H-Säure andere Amidonaphtolsulfosäuren, z. B. die Amidonaphtolsulfosäure G, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure etc., enthalten.

Von den Analogen des Tetrazodiphenyls sind bis jetzt mit Vortheil die folgenden verwendet worden:

Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazodiphenylamin und Tetrazostilbendisulfosäure.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin werden in 50 kg Salzsäure (33 Proc.) und der nöthigen Menge Wasser gelöst und in üblicher Weise mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 70 Litern Wasser diazotirt. Die erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung lässt man in eine Lösung von $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosaurem Natrium (entsprechend 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure), welcher 40 kg essigsaures Natron zugesetzt sind, in der Kälte einfliessen. Die Bildung des Zwischenproductes erfolgt momentan und ist in kurzer Zeit beendet. Man fügt nun 10,8 kg m-Phenylendiamin, welches in der nöthigen Menge Salzsäure gelöst ist, zu und macht mit Soda alkalisch. Man lässt dann aufkochen und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen und Abpressen. Man kann die Kuppelung

der Amidonaphtoldisulfosäure hierbei auch in alkalischer Lösung vornehmen. Dieser Farbstoff wird in Wasser gelöst, Soda zugesetzt und hierzu eine Lösung von Diazonaphtalin fliessen gelassen, welches in bekannter Weise durch Diazotiren von 14,3 kg α-Naphtylamin erhalten worden ist. Durch Aufkochen, Aussalzen und Abpressen erhält man den neuen Farbstoff. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle violettbraun.

In gleicher Weise kann man die analogen Farbstoffe erhalten, indem man im angeführten Beispiel Benzidin durch die äquivalente Menge eines der anderen p-Diamine bezw. die Amidonaphtoldisulfosäure durch eine andere Amidonaphtolsulfosäure, z. B. die Amidonaphtolmonosulfosäure G, ersetzt bezw. an Stelle von m-Phenylendiamin dessen Homologe verwendet, bezw. das an letzter Stelle gekuppelte Diazonaphtalin durch 1 Mol. einer beliebigen anderen, nicht sulfirten oder carboxylirten Diazoverbindung oder Diazoazoverbindung ersetzt. So erhält man z. B. bei Anwendung von Dianisidin anstatt Benzidin und von p-Diazoacetanilid an Stelle des Diazonaphtalins in obigem Beispiel (und nachherigem Abspalten der Acetylgruppe) einen intensiv blauschwarz färbenden Farbstoff.

Man kann auch die genannten Diazoverbindungen oder Diazoazoverbindungen durch $^1/_2$ Mol. einer Tetrazoverbindung oder 1 Mol. eines Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. eines Amins, Phenols etc. ersetzen und gelangt auch in dem Falle in viel vortheilhafterer und glatterer Weise zu den betreffenden Farbstoffen, als wenn man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 84079 das Zwischenproduct aus p-Diamin und Amidonaphtolsulfosäure auf das entsprechende fertige (schwer lösliche) Chrysoidin einwirken lässt.

Beispiel II.

Der nach Beispiel I bereitete Farbstoff aus Tetrazodiphenyl, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin wird in Wasser unter Zusatz von Soda gelöst und in diese Lösung eine nach bekannter Weise aus 9,2 kg Benzidin bereitete Lösung von Tetrazodiphenyl einfliessen gelassen. Alsbald beginnt die Farbstoffbildung und ist nach kurzer Zeit beendigt.

Man kocht auf und isolirt das gebildete Product durch Aussalzen und Abpressen.

Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bräunlich violett.

Es wird noch hervorgehoben, dass die nach diesem Verfahren dargestellten Polyazofarbstoffe die werthvolle Eigenschaft haben, auf der Faser Färbungen zu liefern, welche sich weiter diazotiren, mit Aminen, Diaminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen und dabei äusserst intensive und waschechte Nuancen liefern.

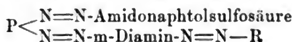
In der folgenden Tabelle finden sich die Nuancen für eine Reihe von Farbstoffen zusammengestellt, welche nach dem obigen Verfahren erhalten werden können:

Nr.	Farbstoff aus		Nuance
1.	Tetrazodiphenyl + α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Phenylendiamin	+ 1 Mol. diazot. Anilin	dunkelviolett bis braun
2.		+ 1 „ „ p-Toluidin	
3.		+ 1 „ „ p-Sulfanilsäure	
4.		+ 1 „ „ m-Nitranilin	
5.		+ 1 „ „ α-Naphtylamin	
6.		+ 1 „ „ β-Naphtylamin	
7.		+ 1 „ „ α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
8.		+ 1 „ „ Dehydrothiotoluidin	
9.		+ 1 „ „ Dehydrothiotoluidinsulfosäure	
10.		+ 1 „ „ Amidoazobenzolsulfosäure	
11.		+ ½ „ „ Benzidin	
12.		+ 1 „ „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure	
13.		+ 1 „ „ Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\alpha_4$-Naphtolsulfosäure	
14.	Tetrazoditolyl + α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Phenylendiamin	+ 1 Mol. diazot. Anilin	braun bis braunschwarz
15.		+ 1 „ „ p-Sulfanilsäure	
16.		+ 1 „ „ Acetyl-p-phenylendiamin (und Entacetylirung)	
17.		+ 1 „ „ m-Amidobenzoësäure	
18.		+ 1 „ „ α-Naphtylamin	
19.		+ 1 „ „ α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
20.		+ 1 „ „ Dehydrothiotoluidin	
21.		+ 1 „ „ Dehydrothiotoluidinsulfosäure	
22.		+ 1 „ „ Amidoazobenzolsulfosäure	
23.		+ ½ „ „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure	
24.	Tetrazodiphenoläther + α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Phenylendiamin	+ 1 Mol. diazot. Anilin	braunschwarz und blauschwarz bis schwarz
25.		+ 1 „ „ Sulfanilsäure	
26.		+ 1 „ „ m-Nitranilin	
27.		+ 1 „ „ Acetyl-p-phenylendiamin (Acetylgruppe wieder abgespalten)	
28.		+ 1 „ „ m-Amidobenzoësäure	
29.		+ 1 „ „ α-Naphtylamin	
30.		+ 1 „ „ α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
31.		+ 1 „ „ Dehydrothiotoluidin	
32.		+ 1 „ „ Dehydrothiotoluidinsulfosäure	
33.		+ 1 „ „ Amidoazobenzolsulfosäure	
34.		+ ½ „ „ Benzidin	
35.		+ ½ „ „ Tolidin	

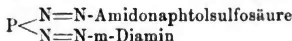
Nr.				
36.	Tetrazodiphenoläther +	α-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Phenylendiamin	+ ½ Mol. diazot. Dianisidin	braunschwarz und blauschwarz bis schwarz
37.			+ ½ Mol. diazot. m-Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3 = 1:2:6:4$)	
38.			+ ½ Mol. diazot. Thioanilin	
39.			+ 1 Mol. diazot. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure	
40.	Tetrazodiphenyl +	α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Toluylendiamin	+ 1 Mol. diazot. p-Sulfanilsäure	violettbraun
41.			+ 1 Mol. diazot. α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
42.			+ 1 Mol. diazot. β-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	
43.	Tetrazodiphenyläther +	α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Toluylendiamin	+ 1 Mol. diazot. p-Sulfanilsäure	blauschwarz bis schwarz
44.			+ 1 Mol. diazot. α-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
45.			+ 1 Mol. diazot. β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	
46.	Tetrazodiphenylamin +	α_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure m-Toluylendiamin	+ 1 Mol. diazot. p-Sulfanilsäure	dunkelblau bis blauschwarz
47.	Tetrazodiphenoläther +	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure m-Phenylendiamin	+ 1 Mol. diazot. p-Sulfanilsäure	blauschwarz bis schwarz
48.			+ 1 Mol. diazot. α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
49.			+ 1 Mol. diazot. Dehydrothiotoluidinsulfosäure	
50.			+ 1 Mol. diazot. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure	
51.	Tetrazodiphenoläther +	β_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure m-Phenylendiamin	+ 1 Mol. diazot. p-Sulfanilsäure	blauschwarz bis schwarz
52.			+ 1 Mol. diazot. α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure	
53.			+ 1 Mol. diazot. Dehydrothiotoluidinsulfosäure	
54.			+ 1 Mol. diazot. Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure	

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen von der allgemeinen Formel:



darin bestehend, dass man auf die Diazofarbstoffe der allgemeinen Formel:



1 Mol. einer nicht sulfirten oder carboxylirten Diazoverbindung bezw. Diazoazoverbindung, oder ½ Mol. einer Tetrazoverbindung, oder 1 Mol. eines Zwischenproductes einwirken lässt, welches entsteht durch Combination einer Tetrazoverbindung

mit 1 Mol. eines Amins, Diamins, Phenols, Amidophenols, Amidophenoläthers der Benzol- oder Naphtalinreihe.

2. Die besonderen Ausführungsformen des Anspruches 1 unter Verwendung folgender Amidonaphtolsulfosäuren:
   $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure,
   $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure,
   $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure G,
   $\beta_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure.
3. Die besonderen Ausführungsformen des Anspruches 1 unter Verwendung von Benzidin, Tolidin und Dianisidin an Stelle von P, und von Anilin, p-Toluidin, Nitranilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Dehydrothiotoluidin, Acetyl-p-phenylendiamin, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Thioanilin an letzter Stelle.

Nr. 97714. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen mit Nitro-m-phenylendiamin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 12. Juni 1897.

Wenn man die zur Herstellung direct färbender Baumwollfarbstoffe im Allgemeinen wenig geeignete p-Amidoazobenzolsulfosäure nach der Diazotirung mit dem in den Ber. 7, 1259 beschriebenen Nitro-m-phenylendiamin kuppelt, so erhält man einen Farbstoff, der sich durch aussergewöhnliche Affinität zur Baumwollfaser auszeichnet und sehr intensive, säure-, alkali- und lichtechte Färbungen liefert, die ihrer lebhaften, röthlich gelben Nuance wegen von technischem Werth sind.

Beispiel I.

Die in bekannter Weise aus 27,7 kg p-Amidoazobenzolsulfosäure, 7 kg Natriumnitrit und 21 kg Salzsäure (36,5 proc.) hergestellte Diazoazobenzolsulfosäure wird in die sehr verdünnte Lösung der äquivalenten Menge Nitro-m-phenylendiamin, wie man sie durch Auflösen von 16 kg der Nitroverbindung in circa 2000 Liter Wasser und 21 kg Salzsäure (36,5 proc.) erhält, eingetragen. Man erwärmt langsam auf 50 bis 60°, wobei sich der gebildete Farbstoff in orangerothen Flocken abscheidet. Nach 12 Stunden wird filtrirt und die erhaltene Farbstoffsäure mit heisser verdünnter Sodalösung in Lösung gebracht. Durch Zusatz von Kochsalz wird das Natriumsalz des Farbstoffes ausgeschieden. Getrocknet stellt dieses ein orangerothes Pulver dar, das sich in heissem Wasser mit gleicher Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in sehr lebhaften und intensiven orange Tönen anfärbt. Die Färbungen sind echt gegen Alkalien und Säuren. Die Lichtechtheit ist ebenfalls sehr gut. Ganz ähnliche Resultate erzielt man, wenn man an Stelle der

p-Amidoazobenzolsulfosäure die entsprechenden Disulfosäuren (z. B. Disulfanilsäureazoanilin) oder die Sulfosäuren analoger Amidoazoverbindungen der Benzolreihe, z. B. des Amidoazotoluols, des Toluolazoanilins, des Benzolazokresidins, des Salicylsäureazoparaxylidins etc. verwendet. Es färbt z. B. der Farbstoff aus Amidoazotoluolsulfosäure die Baumwolle ebenfalls orange; die mit dem Farbstoff aus der Sulfosäure des Benzolazokresidins erhältlichen Färbungen sind orangeroth.

Beispiel II.

21 kg p-Chloranilinsulfosäure werden in üblicher Weise mit 21 kg Salzsäure (von 36,5 Proc. HCl) und 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung rührt man in eine Lösung von 19 kg salzsaurem Kresidin ein. Es beginnt alsbald die Abscheidung des Amidoazokörpers, welche nach mehreren Stunden beendigt ist. Man filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab und bringt ihn als Natronsalz in Lösung. Diese Lösung mischt man mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit und fügt darauf zu der erhaltenen Mischung rasch 50 kg einer 18,5 proc. Salzsäure. Nach beendeter Diazotirung lässt man in die Diazolösung unter gutem Rühren eine circa 70° warme Lösung von 16 kg Nitrophenylendiamin in 10 kg Salzsäure (von 36,5 Proc. HCl) und 500 Liter Wasser einlaufen und hält die Temperatur 3 Stunden auf 66°, dann wird mit Soda alkalisch gemacht, der Farbstoff mit Kochsalz gefällt und kalt filtrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle lebhaft orangeroth.

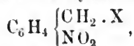
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Sulfosäuren der p-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe mit Nitro-m-phenylendiamin combinirt.

Nr. 97847. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilin und seinen Homologen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 28. Juni 1896.

Nach den Untersuchungen von Wachendorff, Haeussermann und Beck, Loesner u. A. entstehen bei der Einwirkung von Chlor oder Brom, mit oder ohne Anwendung sogenannter Halogenüberträger auf o- oder p-Nitrotoluol bei höherer Temperatur die entsprechenden Nitrobenzylchloride bezw. Nitrobenzylbromide der allgemeinen Formel:



$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . X \\ NO_2 \end{cases},$$

worin X das Halogenatom bedeutet.

Eine erschöpfende Chlorirung oder Bromirung der beiden Nitrotoluole unter Ueberführung in Nitrobenzylchlorid bezw. -bromid gelingt jedoch auf diesem Wege nicht, vielmehr entstehen bei zu lange fort-

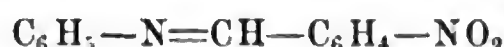
gesetzter Einwirkung der Halogene theils kernsubstituirte Verbindungen, theils Condensationsproducte complicirter Zusammensetzung neben den gewünschten Nitrobenzylchloriden oder -bromiden. Immerhin aber kann man bei passender Wahl der Arbeitsbedingungen 50 Proc. und mehr der angewendeten Nitrotoluole in die entsprechenden Nitrobenzylhaloide verwandeln, ohne dass nennenswerthe Mengen der eben genannten Nebenproducte entstehen. Nachdem nun durch die grundlegenden Arbeiten von A. Baeyer und E. u. O. Fischer die nahen Beziehungen kennen gelehrt wurden, in welchen die o- und p-Nitrobenzylhaloide zur Chemie des Indigo und der Triphenylmethanfarbstoffe stehen, hat sich die Farbentechnik dieses viel versprechenden Gebietes alsbald bemächtigt, und es hat in den beiden letzten Jahrzehnten nicht an Versuchen gefehlt, deren Ziel die Abscheidung der reinen Nitrobenzylhaloide aus den genannten Rohchlorirungs- bezw. -bromirungsproducten war. Eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe ist trotzdem bis heute nicht bekannt geworden.

Durch Einwirkung von Anilin oder dessen Homologen auf die Nitrobenzylhaloide entstehen bekanntlich die Nitrobenzylbasen der allgemeinen Formel:



$$C_6H_5—N.H—CH_2—C_6H_4—NO_2.$$

Nachdem nun gefunden war (s. Patentschrift Nr. 91503), dass diese Nitrobenzylbasen durch Oxydation leicht und glatt in die correspondirenden Nitrobenzylidenverbindungen der allgemeinen Formel:

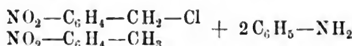


$$C_6H_5—N{=}CH—C_6H_4—NO_2$$

verwandelt werden können, welch letztere bekanntlich durch verdünnte Mineralsäuren in Amidobasis und Nitrobenzaldehyd zerfallen, gewann das Problem der Abscheidung der reinen Nitrobenzylchloride aus dem oben erwähnten rohen Chlorirungs- bezw. Bromirungsproduct erneutes Interesse und erhöhte Bedeutung.

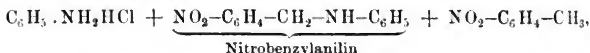
Es ist nun gelungen, diese Trennung auf indirectem Wege, nämlich durch Gewinnung der reinen Nitrobenzylbasen aus den rohen Chlorirungs- bezw. Bromirungsproducten der beiden Nitrotoluole praktisch auszuführen. Die Erfindung kann kurz in folgender Weise gekennzeichnet werden:

Durch unvollständige Chlorirung (oder Bromirung) des o- oder p-Nitrotoluols in der Wärme, bei etwa 120 bis 180° C., mit oder ohne Halogenüberträger, erhält man, wie bereits erwähnt, ein Gemenge von o- oder p-Nitrobenzylchlorid (oder Bromid) und unverändertem Nitrotoluol (o- oder p-), bei einer Chlorirung oder Bromirung bis z. B. 50 Proc., also ein moleculares Gemenge von o- oder p-Nitrobenzylchlorid (oder Bromid) und o- oder p-Nitroluol. Lässt man nun auf dieses Gemenge Anilin oder dessen Homologe im Ueberschusse, hier also etwa 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. vorhandenes Nitrobenzylchlorid, in der Wärme einwirken, so findet Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:



$$\underbrace{\begin{matrix} NO_2-C_6H_4-CH_2-Cl \\ NO_2-C_6H_4-CH_3 \end{matrix}}_{} + 2\,C_6H_5-NH_2$$

d. h. das 50 proc. Chlorirungsproduct



$$C_6H_5.NH_2HCl + \underbrace{NO_2-C_6H_4-CH_2-NH-C_6H_5}_{\text{Nitrobenzylanilin}} + NO_2-C_6H_4-CH_3,$$

Nitrobenzylanilin

d. h. man erhält ein Gemenge von salzsaurem Anilin, Nitrobenzylanilin und unverändertem Nitrotoluol. Das salzsaure Anilin wird durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser entfernt, worauf man aus dem Rückstande das unveränderte Nitrotoluol in reiner Form mit Wasserdampf abdestillirt. Das Nitrobenzylanilin, welches, wie gefunden wurde, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, bleibt zurück und kann unmittelbar nach dem Verfahren des Patentes Nr. 91507 auf Nitrobenzaldehyd verarbeitet werden.

Beispiel: Ein geräumiges, kesselartiges Gefäss aus Kupfer oder Gusseisen, welches mit einem rasch arbeitenden Rührwerk und mit einer Abdestillirvorrichtung versehen ist und mit Dampf geheizt werden kann, wird beschickt mit 300 kg eines z. B. 50 proc. chlorirten o- oder p-Nitrotoluols, entsprechend einem Gehalte von circa 170 kg o- oder p-Nitrobenzylchlorid und 190 kg Anilin oder der äquivalenten Menge Toluidin oder Xylidin oder einem Gemenge dieser Basen. Nun erwärmt man das Gemenge auf 85 bis 90° C., wobei alsbald die Umsetzung im Sinne der oben angegebenen Gleichung eintritt und sich durch rasches Steigen der Temperatur des Reactionsgemisches auf 120 bis 180° (je nach der Wahl der Anilinbasis) kundgiebt. Sobald die höchste Temperatur erreicht ist und ein Sinken des Thermometers beginnt, ist die Umsetzung vollendet. Man lässt nun auf 90° abkühlen, fügt etwa 300 Liter Wasser hinzu und kocht auf, wodurch das gebildete salzsaure Anilin in Lösung geht und abgezogen werden kann. Der unlösliche Rückstand, bestehend aus Nitrobenzylanilin und Nitrotoluol, wird mit Wasserdampf destillirt, wobei letzteres in reiner Form übergeht und für eine neue Chlorirung benutzt werden kann. Das Nitrobenzylanilin bleibt zurück und kann im Bedarfsfalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Umlösen in verdünnten Säuren und Wiederfällen gereinigt werden.

In obigem Beispiele können

1. die Nitrobenzylchloride ersetzt werden durch die äquivalenten Mengen der entsprechenden Nitrobenzylbromide,
2. das Anilin (oder dessen Homologe) zum Theil, und zwar bis zur Hälfte, ersetzt werden durch fixe kohlensaure oder essigsaure Alkalien, Erdalkalien oder Ammoniak, für welchen Fall sich dann Zusatz von 50 bis 100 Liter Wasser zur Schmelze empfiehlt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzylanilin und p-Nitrobenzylanilin oder deren Homologen, darin bestehend, dass man
   a) das Gemenge von o-Nitrobenzylchlorid oder -bromid und o-Nitrotoluol, wie es durch nicht erschöpfende Chlorirung oder Bromirung des o-Nitrotoluols bei höherer Temperatur mit oder ohne Anwendung von Halogenüberträgern entsteht;
   b) das Gemenge von Nitrobenzylchlorid oder -bromid und p-Nitrotoluol, wie es durch nicht erschöpfende Chlorirung oder Bromirung des p-Nitrotoluols bei höherer Temperatur mit oder ohne Anwendung von Halogenüberträgern entsteht;

   mit Anilin oder Homologen, mit oder ohne Zusatz von fixen kohlensauren oder essigsauren Alkalien, Erdalkalien oder Ammoniak und Wasser erwärmt und das hierbei entstehende Gemenge von salzsaurem Anilin oder dessen Homologen, Nitrobenzylbasis und Nitrotoluol durch Auslaugen mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf in seine Componenten zerlegt.
2. Die Ausführung des durch Patentanspruch 1. geschützten Verfahrens mit folgenden Basen: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, technischem Xylidin, oder mit einem Gemenge von genannten Basen.

Nr. 97933. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diazosalzen in fester beständiger Form.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. Juni 1897.

Die Aufgabe, Diazoverbindungen in beständiger Form herzustellen, so dass sie als solche in den Verkehr gebracht werden können, ist bereits in verschiedener Weise zu lösen versucht worden. Durch Ueberführung von Diazokörpern in Nitrosaminderivate durch Aetzalkalien, durch Eindampfen von Diazolösungen im Vacuum, Herstellung von Metalldoppelsalzen oder schwer löslichen Salzen aus Naphtalinsulfosäuren sind solche Producte erhalten und Präparate des für die Färberei wichtigsten Diazokörpers — des diazotirten p-Nitranilins — sind in den Handel gebracht worden. Denselben haften jedoch erhebliche Missstände an. Theils sind sie nur in Pastenform erhältlich, theils enthalten sie störende Beimengungen (z. B. Chlorzink), durchweg aber sind sie nicht klar löslich, so dass verlustbringende Filtrationen erforderlich werden. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das in sehr einfacher und vollkommener Weise die geschilderte Aufgabe löst. Danach diazotirt man die Basen in Lösung von concentrirter Schwefel-

säure mit gasförmiger salpetriger Säure und fügt nach vollendeter Diazotirung ein der angewendeten Menge Schwefelsäure äquivalentes Quantum von neutralen Sulfaten, z. B. calcinirtes Glaubersalz hinzu, so dass ein festes Gemenge von schwefelsaurer Diazoverbindung und Bisulfaten entsteht. Man kann dabei entweder die salpetrige Säure in die schwefelsaure Lösung der Base einleiten oder die letztere in die Lösung salpetriger Säure in Schwefelsäure eintragen.

Beispiel: In 80 kg Schwefelsäure wird ein Strom salpetriger Säure so lange eingeleitet, bis 10 kg der letzteren absorbirt sind. Man trägt dann allmälig 30 kg p-Nitranilin unter Kühlung von aussen ein. Zu der klaren und farblosen Lösung der Diazoverbindung fügt man dann 120 kg calcinirtes Glaubersalz hinzu. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse. Sie wird dann in Stücke geschlagen und diese bilden direct das Handelsproduct. Es ist vollkommen klar löslich in Wasser und unempfindlich gegen Schlag oder Hitze.

In analoger Weise können andere Diazo- und Tetrazokörper in fester, beständiger Form dargestellt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Diazosalzen in fester, beständiger Form, darin bestehend, dass man die Basen in Lösung concentrirter Schwefelsäure diazotirt und die überschüssige Schwefelsäure durch Zusatz neutraler Salze bindet.

Nr. 98073. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure des D. R.-P. Nr. 53076.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 91283 vom 6. December 1892.

Vom 21. September 1897.

In Weiterverfolgung der durch das Patent Nr. 91283 und dessen Zusatz Nr. 95856 geschützten Erfindung wurde gefunden, dass man zu einem gleichfalls sehr werthvollen Farbstoff gelangt, wenn man an Stelle der im Hauptpatent genannten Nitramine die p-Nitranilin-m-sulfosäure benutzt.

Die Darstellung des neuen Farbstoffs geschieht analog derjenigen der Farbstoffe des Patentes Nr. 91283.

Der Farbstoff stellt in fester Form ein dunkelrothbraunes Pulver dar; seine wässerige Lösung ist gelblichroth und wird durch Ammoniakzusatz nicht verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit braunrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein ebenso gefärbter Niederschlag aus. 1 proc. auf Wolle gefärbt, erhält man ein schönes Roth, dessen Wasserechtheit noch besser ist, als die des entsprechenden Farbstoffs des Hauptpatentes.

Die Anwendung der p-Nitranilin-m-sulfosäure an Stelle der im Hauptpatent genannten Nitramine ergiebt einen Farbstoff, der denen

des Hauptpatentes in seinen Eigenschaften wesentlich überlegen ist. Die gute Waschechtheit, durch welche die Farbstoffe des Patentes Nr. 91283 neben ihren sonstigen Echtheitseigenschaften ausgezeichnet sind, besitzt der Farbstoff der vorliegenden Erfindung in noch erhöhterem Maasse, denn beim Waschen mit Seife blutet derselbe kaum auf mitgewaschenes Weiss im Gegensatz zu dem Farbstoff aus p-Nitroanilin. Diese erhöhte Waschechtheit macht das Product zu einem werthvollen Farbstoff in der Färberei der Strumpf- und Strickgarne.

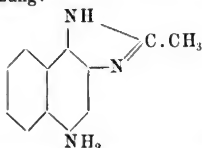
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Amidoazofarbstoffes für Wolle, darin bestehend, dass man die im Anspruch des Patentes Nr. 91283 genannten Diazoverbindungen durch die Diazoverbindung der p-Nitranilin-m-sulfosäure ersetzt.

Nr. 98141. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Aethenyltriamidonaphtalin.

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim.

Vom 23. April 1897.

Das Verfahren beruht auf Benutzung von Aethenyltriamidonaphtalin der Zusammensetzung:



welches bisher eine technische Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen nicht gefunden zu haben scheint.

Ueber diese Base haben bereits Meldola und Streatfield (Chem. soc. 1887, I, 691—700 u. B. XX, R. 631), gearbeitet, doch scheinen diese damit Farbstoffe von technischem Werth nicht dargestellt zu haben. In dem Journ. of the Chem. soc. 1887, I, ist nur die Darstellung eines einzigen einfachen Azofarbstoffes erwähnt, nämlich desjenigen aus Aethenyltriamidonaphtalin und β-Naphtol. Ueber das Verhalten dieses Farbstoffs, der in H_2O so gut wie unlöslich ist gegenüber der Thier- oder Pflanzenfaser, finden sich keinerlei Angaben.

Andere Farbstoffe ausser dem soeben genannten sind bisher weder dargestellt, noch in irgend einer Weise beschrieben. Secundäre Disazofarbstoffe mit Aethenyltriamidonaphtalin sind überhaupt nicht erwähnt.

Es wurde nun gefunden, dass die mit dieser Base hergestellten secundären Disazofarbstoffe sich von den bisher auf ähnlichem Wege erlangten Farbstoffen ganz wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie sich hauptsächlich für die vegetabilische Faser eignen, während die

bisherigen secundären Disazofarbstoffe besonders für Wolle Anwendung finden, die sie in meist dunklen bis schwarzen Tönen anfärben; Baumwolle dagegen wird von ihnen selbst unter Verwendung von hohen Procenten an Farbstoff nur bis zu einem dunklen Grau gefärbt.

Schon die einfachen Combinationen des Aethenyltriamidonaphtalins mit den bekannten Amido- und Oxynaphtalinsulfosäuren, sowie den m-Diaminen zeigen eine hervorragende Affinität zur Baumwollfaser, die durch die Zwischenlagerung eines weiter diazotirbaren Amidokörpers so bedeutend erhöht wird, dass die Farbstoffe zu ausgesprochenen Baumwollfarben werden; ja, einzelne der auf diesem Wege erhaltenen Disazofarbstoffe gaben an Farbkraft selbst den mit den allgemein verwendeten Diaminen (Benzidin etc.) hergestellten Farbstoffen nichts nach.

In den Patenten Nr. 42992 und 61202 sind secundäre Disazofarbstoffe genannt, welche gleichfalls die Eigenschaft besitzen, die ungebeizte Baumwolle kräftig anzufärben. Bei den Farbstoffen beider Patente dient als Mittelcomponente α-Naphtylamin, und sie verdanken ihre Fähigkeit, ungebeizte Pflanzenfaser anzufärben, einzig und allein dem mittelständigen Naphtylendiaminrest. Die beiden Farbstoffe z. B. aus α-Naphtylamindisulfosäure und Diphenyl-m-phenylendiamin einerseits und aus m-Sulfanilinsäure und m-Phenylendiamin andererseits zeigen nur eine geringe bezw. gar keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser, und erst die Zwischenlagerung von α-Naphtylamin in diese Farbstoffe lässt sie für ungebeizte Baumwolle verwendbar werden. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den hier in Rede stehenden Disazofarbstoffen mit Aethenyltriamidonaphtalin. Hier ist es besonders die Aethenylbase, welche die starke Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser veranlasst. So erhält man z. B. mit dem (einem der oben angeführten entsprechenden) Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin und m-Phenylendiamin eine gute, brauchbare, braune Färbung. Als eine weitere werthvolle Eigenschaft der mit der Aethenylbase hergestellten Azofarbstoffe, speciell der basischen, wird noch die hervorgehoben, die ungebeizte Baumwolle auch in saurem Bade kräftig anzufärben, in Folge dessen sie eine eigenartige Verwerthung gestatten.

Wird nun in dem genannten Farbstoffe aus Aethenyltriamidonaphtalin und m-Phenylendiamin noch der Paranaphtylendiaminrest in Mittelstellung eingeführt, also der Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin + α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin hergestellt, so werden mit diesem Farbstoff tief chocoladebraune Färbungen erzielt von einer Stärke, wie sie bisher bei secundären Diazofarbstoffen noch nie erreicht worden ist. Dabei wird bemerkt, dass auch dieser Farbstoff am besten in essigsaurem Bade auf die ungebeizte Baumwolle gefärbt wird.

Die hohe Verwandtschaft der mit der Aethenylbase darstellbaren Azofarbstoffe zur ungebeizten Pflanzenfaser wurde noch an folgenden, einfachen Azofarbstoffen hergestellt:

1. Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin und Nitro-m-phenylendiamin (färbt ungebeizte Baumwolle in essigsaurem Bade lebhaft orange).

2. Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin und Nitro-m-toluylendiamin (färbt ähnlich Nr. 1).

3. Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin und Diphenyl-m-phenylendiamin (der Farbstoff ist in H_2O unlöslich, lässt sich aber unter Zuhülfenahme von Alkohol in essigsaurem Bade anfärben und erzeugt ein Braun).

4. Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin und γ-Amidonaphtolsulfosäure (färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade blaugrau).

Die leichte Löslichkeit des Aethenyltriamidonaphtalins ermöglicht es, Disazofarbstoffe herzustellen, die nur eine Sulfogruppe enthalten und dennoch leicht löslich sind. Man gelangt mit Hülfe der Aethenylbase zu Disazofarbstoffen, welche die Baumwollfaser schon mit wenigen Procenten Farbstoff in tiefen Tönen anfärben; diese Färbungen werden durch Nachkupfern ganz hervorragend wasch- und lichtecht.

Als Mittelcomponente können alle weiter diazotirbaren und kuppelungsfähigen Amidokörper Verwendung finden; in erster Linie werden benutzt: α-Naphtylamin, m-Phenylenoxaminsäure, m-Toluylenoxaminsäure und α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure.

In Bezug auf die beiden Oxaminsäuren wird bemerkt, dass diese bereits im Verfahren des Patentes Nr. 96769, Zusatz zum Patent Nr. 86791, als Mittelcomponenten zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe Verwendung finden, und dass, wie dort, so auch hier andere Acidyl-m-diamine der Benzolreihe, z. B. Acetyl- oder Benzoyl-m-diamine, gebraucht werden können.

Beispiel I.

Farbstoff aus 1 Mol. Aethenyltriamidonaphtalin, 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G.

27 kg salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin werden mit einer Mischung von 25 kg HCl (20° Bé.) und 500 Litern H_2O angerührt und auf 0° C. mit Eis gekühlt, wobei die anfangs in Lösung gegangene Aethenylbase sich theilweise wieder ausscheidet. Man setzt schnell eine Lösung von 7 kg $NaNO_2$ in ca. 70 kg H_2O hinzu, wobei sofort klare, braungelbe bis gelbe (je nach Reinheit der verwendeten Aethenylbase) Lösung entsteht. Die Diazotirung findet sofort statt. Man rührt unter guter Kühlung 15 Minuten und fügt dann die Diazolösung zu einer gut gekühlten Auflösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in ca. 1500 Liter H_2O, dem 5 bis 6 Liter Eisessig hinzugefügt worden sind. Die Kuppelung beginnt alsbald; nach halbstündigem Rühren fügt man 30 kg krystallisirtes CH_3COONa in ca. 250 Litern H_2O hinzu, rührt noch eine halbe Stunde und lässt eine Zeit noch stehen. Da sich das Zwischenproduct nicht abscheidet, setzt man NaCl hinzu

und gewinnt es in blauschwarzen, langfaserigen Flocken, die abfiltrirt werden. Das Zwischenproduct wird nun mit einer Mischung von 25 kg HCl und 750 Litern H_2O angerührt und aufs Neue unter Eiskühlung mit 7 kg NaO_2 diazotirt. Nach ein- bis zweistündigem Rühren in der Kälte wird die gebildete Diazoverbindung zu einer Lösung von 24 kg Amidonaphtolsulfosäure G und 25 kg Soda in ca. 500 Liter H_2O gegeben; die Farbstoffbildung tritt sofort ein. Die Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in grauschwarzen bis schwarzen Tönen an; die Faserkuppelung mit m-Toluylendiamin ist tiefschwarz.

Beispiel II.

Farbstoff aus 1 Mol. Aethenyltriamidonaphtalin, 1 Mol. α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

27 kg salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin werden wie in Beispiel I. diazotirt. Die Diazolösung lässt man zu einer gut gekühlten Lösung von 24,5 kg α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure in 500 Liter H_2O laufen, wobei sich das Zwischenproduct sofort tiefbraun ausscheidet. Nach halbstündigem Rühren setzt man 35 kg Natriumacetatkrystalle in 250 Litern H_2O gelöst hinzu, wobei die Farbe des Zwischenproductes in ein helleres Braun übergeht. Es wird jetzt noch eine weitere halbe Stunde unter fortgesetzter Kühlung gerührt und dann das Zwischenproduct schnell abfiltrirt. Der Filterinhalt wird sodann mit 750 Litern H_2O, dem 25 kg HCl (von 20° Bé.) zugemischt worden sind, angerührt und aufs Neue mit 7 kg $NaNO_2$ diazotirt. Nach einstündigem Rühren wird die Diazoverbindung zu einer Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin und 50 kg Soda in ca. 600 bis 800 Liter H_2O laufen gelassen.

Der Farbstoff wird in bekannter Weise isolirt; er färbt ungebeizte Baumwolle in schwarzen Tönen an.

Beispiel III.

Farbstoff aus 1 Mol. Aethenyltriamidonaphtalin, 1 Mol. α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure und 1 Mol. Resorcin.

Die Diazotirung des salzsauren Aethenyltriamidonaphtalins und Herstellung des Zwischenproductes erfolgt genau nach Beispiel II. Das Zwischenproduct wird dann wie im Beispiel II weiter diazotirt und mit einer Lösung von 11 kg Resorcin, 20 kg NaOH (40° Bé.) und 20 kg Soda in ca. 500 Litern H_2O gekuppelt; der Farbstoff nach 24 stündigem Stehen in bekannter Weise isolirt; er färbt ungebeizte Baumwolle ungemein kräftig in prächtig bläulichrothen Tönen an.

Beispiel IV.

Farbstoff aus 1 Mol. Aethenyltriamidonaphtalin, 1 Mol. Metaphenylenoxaminsäure und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G.

27 kg salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin werden wie in Beispiel I diazotirt und mit einer Lösung von 18 kg m-Phenylenoxamin-

säure und 25 kg Soda in 500 Litern H_2O gekuppelt. Das Zwischenproduct scheidet sich theilweise ab und wird durch NaCl gänzlich ausgefällt, nachdem etwa eine Stunde unter guter Kühlung gerührt worden ist. Das abfiltrirte Zwischenproduct wird sodann mit 750 Litern H_2O, dem 25 kg HCl (20° Bé.) zugesetzt wurden, angeschwemmt und mit 7 kg $NaNO_2$ weiter diazotirt. Nach mehrstündigem Rühren unter Kühlung wird die Diazoverbindung zu einer Lösung von 24 kg Amidonaphtolsulfosäure G und 25 kg Soda in ca. 500 Litern H_2O gegeben. Der Farbstoff wird nach 24 stündigem Stehen in bekannter Weise aufgearbeitet; er färbt ungebeizte Baumwolle in dunkelbraunen Tönen.

Werden in diesem Beispiel die 18 kg m-Phenylenoxaminsäure durch 19,4 kg m-Toluylenoxaminsäure ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle dunkelgrau anfärbt.

Beispiel V.

Farbstoff aus 1 Mol. Aethenyltriamidonaphtalin, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

27 kg salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin werden wie im Beispiel I diazotirt und mit einer Lösung von 18 kg m-Phenylenoxaminsäure und 25 kg calcinirter Soda in 500 Litern H_2O gekuppelt. Das Zwischenproduct wird mit 7 kg $NaNO_2$ und 40 kg HCl weiter diazotirt wie in Beispiel IV. Die fertige Diazoverbindung fügt man nun zu einer Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin und 50 kg Soda in 500 Liter H_2O. Der sich abscheidende Farbstoff wird abfiltrirt, in HCl-Dil. gelöst und, wenn nöthig, filtrirt. NaCl scheidet dann aus dieser Lösung den neuen Azofarbstoff in Form eines braunen Pulvers ab. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in essigsaurer Lösung braun.

Wird in diesem Beispiel die Phenylenoxaminsäure durch die äquivalente Menge m-Toluylenoxaminsäure und das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin ersetzt, so erhält man gleichfalls einen braunen Farbstoff von etwas tieferer Nuance, der ebenfalls ungebeizte Baumwolle in essigsaurem Bade kräftig anfärbt. Auch Wolle wird von diesen beiden Farbstoffen brauchbar braun gefärbt.

In nachstehender Tabelle sind die bisher nach diesem Verfahren gewonnenen Farbstoffe zusammengestellt und charakterisirt.

Diazotirte Base	1. Componente	2. Componente	Färbt ungebeizte Baumwolle	Faserkuppelung mit Metatoluylendiamin
Salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin	m-Phenylenoxaminsäure	Amidonaphtolsulfosäure G	dunkelbraun	schwarz
"	m-Toluylenoxaminsäure	"	dunkelgrau	blauschwarz

Diazotirte Base	1. Componente	2. Componente	Färbt ungebeizte Baumwolle	Faserkuppelung mit Metatoluylendiamin
Salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin	α-Naphtylamin	Amidonaphtolsulfosäure G	blauschwarz	tiefschwarz
„	„	β-Naphtoldisulfosäure R	blaugrau	—
„	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	rothstichig blaugrau	—
„	α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure	„	rothstichig blauschwarz	—
„	„	α-Naphtylamin	braunschwarz	braunschwarz
„	„	Amidonaphtolsulfosäure G	blauschwarz	tiefschwarz
„	„	m-Toluylendiamin	schwarz	rothstichig schwarz
„	„	β-Naphtolsulfosäure F	blauschwarz	—
„	„	α-Naphtol	grau	—
„	„	β-Naphtol	grau	—
„	„	m-Toluylenoxaminsäure	braun	rothschwarz
„	„	α-Oxynaphtoësäure	grau	—
„	„	m-Phenylendiamin	schwarz	tiefschwarz
„	„	Resorcin	bläulich roth	—
„	m-Phenylenoxaminsäure	m-Phenylendiamin	braun (in essigsaurem Bade)	—
„	m-Toluylenoxaminsäure	m-Phenylendiamin	braun (in essigsaurem Bade)	—

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Aethenyltriamidonaphtalin (Meldola und Streatfield, Chem. soc. 1887, **1**, S. 691—700 und **20**, R. 631), darin bestehend, dass man diese Base diazotirt, mit einem weiter diazotirbaren Amidokörper kuppelt, das Zwischenproduct wieder diazotirt und dann mit einem Amin, Phenol, Amidophenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bindet.
2. Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von α-Naphtylamin, α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure oder (gemäss Patent Nr. 96769) von Acidyl-m-Phenylendiamin und Acidyl-m-Toluylendiamin als mittlere Componente.

Nr. 98432. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung echter brauner bis braunschwarzer Färbungen mittelst Naphtol und Tetraazocarbazol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 29. August 1897.

In der Kattundruckerei und -färberei werden die Diazoverbindungen des Benzidins und Tolidins in Combination mit β-Naphtol zur Erzeugung brauner Farben auf der Faser in bedeutendem Maasse angewendet. Die erhaltenen Farben haben eine schöne röthlichbraune Nuance und eine gute Seifenechtheit. Dagegen lässt ihre Lichtechtheit zu wünschen übrig und auch dann, wenn man die auf der Faser erzeugten Farbstoffe mit Kupfersalzen behandelt, lässt sich deren Lichtechtheit nicht erhöhen.

Es ist uns nun gelungen, sehr lichtechtes Braun mit β-Naphtol herzustellen, indem wir dieses mit der Diazoverbindung des Diamidocarbazols combiniren. Man wendet die Diazoverbindungen entweder in reinem Zustande an und erhält dann schon ein relativ lichtechtes Braun bezw. Braunschwarz, oder man setzt ein geeignetes Kupfersalz zu, wodurch die Lichtechtheit der erzeugten Farbstoffe noch bedeutend gesteigert wird. Von den erhaltenen lichtechten braunen Farben hat ausserdem die mit der Metaverbindung erzielte gegenüber den Benzidin- und Tolidinfarben den Vorzug, dass sie eine gelbliche Nuance besitzt, welche der röthlichen in den meisten Fällen vorgezogen wird. Die p-Verbindung giebt ein sehr farbkräftiges Braunschwarz, welches hauptsächlich zum Nuanciren und Dunkeln des ersteren Verwendung finden kann. Die Herstellung des Braun aus Diamidocarbazol wird in bekannter Weise ausgeführt.

Beispiel I.

Diazolösung:

20 g Diamidocarbazol werden in
20 ccm Salzsäure von 22 Bé. und
100 ccm heissem Wasser gelöst.
Die Lösung wird abgekühlt,
200 g Eis zugefügt, sodann noch
30 ccm Salzsäure von 22° Bé. eingerührt und bei circa 0° C. mit
52 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) versetzt, filtrirt und auf
500 ccm eingestellt.

Kupferlösung:

160 g krystallisirtes Kupferchlorid,
42,6 g krystallisirtes Kupferacetat,
80 g krystallisirtes Natriumnitrit,
66 ccm Essigsäure von 8° Bé. werden gelöst in
1 Liter Wasser.

Druckfarbe I	500 g Traganthschleim 60 : 1000 500 ccm Diazolösung 50 g essigsaures Natron kryst.
Druckfarbe II	400 g Traganthschleim 60 : 1000 500 ccm Diazolösung 100 ccm Kupferlösung 50 g essigsaures Natron kryst.
Naphtolgrundirung	30 g β-Naphtol 50 ccm Natronlauge von 22° Bé. 30 g ricinusölsaures Natron 1 Liter

Die Druckfarben I und II werden auf den mit der Naphtolgrundirung präparirten Stoff aufgedruckt und dieser darauf gewaschen.

Beispiel II.

Der naphtolgrundirte Stoff wird durch die mit Kupfersalzen versetzte oder durch die unvermischte Diazolösung des Diamidocarbazols passirt und gewaschen.

In Bezug auf die Darstellung von Diamidocarbazolen und Azofarbstoffen aus denselben wird auf die Patentschriften Nr. 46438 und Nr. 58165, Classe 22, hingewiesen.

Patentanspruch: Die Herstellung brauner bis braunschwarzer Farben auf der Faser durch Combination des Tetrazocarbazol mit Naphtol, darin bestehend, dass man die verdickte Diazolösung der Diamidocarbazole mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen auf den naphtolgrundirten Stoff druckt oder klotzt oder diesen durch die kupferhaltige oder reine Diazolösung der Diamidocarbazole zwecks Färbens passirt.

Nr. 98435. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 95530 vom 19. März 1896.

Vom 27. Mai 1896.

Als weitere Ausführungsformen des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die 1 Mol. der durch die Patentschriften Nr. 87997 und 88557 bekannt gewordenen Amidoammoniumbasen enthalten, sind die folgenden Farbstoffe dargestellt worden, bei denen an Stelle der früher genannten Componenten andere verwendet werden; hierbei wird der diazotirte Ammoniumamidoazofarbstoff aus m-Amidophenyltrimethylammonium und Amidokresoläther mit m-Dimethylamidophenol und m-Diäthylamidophenol, der diazotirte Ammoniumamidoazofarbstoff aus m-Amidophenyltrimethylammonium und α-Naphtylamin mit m-Dimethylamido-

phenol und m-Diäthylamidophenol, Chrysoidin oder Benzolazoresorcin verbunden.

Beispiel I.

18,65 kg m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid werden in Wasser gelöst und durch Zusatz von 30 kg Salzsäure (30 proc.) und 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung lässt man einlaufen in eine Lösung von 13,7 kg Amido-p-kresolmethyläther und 12 kg Salzsäure in Wasser. Die Kuppelung vollzieht sich innerhalb weniger Minuten; man setzt dann nochmals 12 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit zu und kuppelt mit einer Lösung von 13,7 kg Dimethyl-m-amidophenol in verdünnter Essigsäure, die mit 25 kg Natriumacetat versetzt wurde. Nach einiger Zeit wird die Lösung aufgekocht und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden.

Beispiel II.

3,77 kg salzsaures m-Trimethylammoniumphenylazo-α-naphtylamin werden in Wasser gelöst und durch Zusatz von 2,4 kg Salzsäure und 0,69 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung wird mit einer Lösung von 2,5 kg Chrysoidin vermischt und 4 kg Natriumacetat zugesetzt. Nach einiger Zeit wird erwärmt, schliesslich aufgekocht und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe zusammengestellt; sie zeigen, wie die früher genannten, auf analoge Weise gewonnenen Farbstoffe, die Eigenschaft, Wolle und Baumwolle in saurem Bade anzufärben.

	Lösung in Wasser	Lösung in H_2SO_4	Aussehen des Farbstoffs
Ammoniumbase + Amidokresoläther + Dimethylamidophenol . . . . . Ammoniumbase + Amidokresoläther + Diäthylamidophenol	roth	roth	grün glänzendes Pulver
Ammoniumbase + α-Naphtylamin + Dimethylamidophenol . . . . Ammoniumbase + α-Naphtylamin + Diäthylamidophenol	blauroth	tiefgrün	metallisch grün glänzendes Pulver
Ammoniumbase + α-Naphtylamin + Chrysoidin	gelbbraun	dunkelgrün	schwarzgrünes Pulver
Ammoniumbase + α-Naphtylamin + Benzolazoresorcin	braun	olivgrün	schwarzes Pulver

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens des Patentes Nr. 95530, betreffend Darstellung von Disazofarben, darin bestehend, dass man an Stelle der dort genannten Componenten den diazotirten Farbstoff aus m-Amidophenyltrimethylammonium und Amido-p-kresolmethyläther mit m-Dimethylamidophenol und m-Diäthylamidophenol,

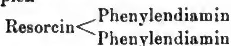
den diazotirten Farbstoff aus m-Amidophenyltrimethylammonium und α-Naphtylamin mit m-Dimethylamidophenol, m-Diäthylamidophenol. Chrysoidin und Benzolazoresorcin verbindet.

Nr. 98438. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von direct färbenden Polyazofarbstoffen.

Dr. Hans Schneider in Lodz (Russ. Polen).

Vom 28. März 1897.

Das durch die Vereinigung von 2 Mol. diazotirten p-Nitranilins mit 1 Mol. Resorcin und darauf folgende alkalische Reduction entstehende p-Diamidodiphenyldiazoresorcin hat sich als ein sehr werthvolles Ausgangsmaterial für substantive Farbstoffe erwiesen. Die Benutzung dieser Resorcinbase gestattet es, Farbstoffe zu erhalten, bei welchen mit dem Complex



2 Mol. Amidophenole bezw. -naphtole in alkalischer Lösung verbunden sind.

Diese Farbstoffe besitzen eine hervorragende Affinität zur vegetabilischen Faser bei vorzüglicher Seif- und Lichtechtheit. Sie zeichnen sich vortheilhaft durch grössere Farbkraft und Schönheit der erzeugten Nuance vor den Farbstoffen aus, bei welchen die Resorcinbase in saurer Lösung gekuppelt ist und welche auch so hergestellt werden können, dass von dem sauer gekuppelten Diamidoazofarbstoff (p-Phenylendiamin + Amidonaphtol) ausgegangen wird, von welchem dann 2 Mol. mit Resorcin verbunden werden.

Gemischte Farbstoffe erhält man in der Weise, dass zunächst ein Zwischenproduct durch Kuppelung eines Moleculs eines Amidophenols mit der Resorcinbase in schwach saurer Lösung hergestellt und dieses Zwischenproduct dann in alkalischer Lösung mit 1 Mol. eines anderen Amidophenols verbunden wird.

Die so in alkalischer Lösung erhaltenen Farbstoffe sind im Gegensatz zu den in saurer Lösung dargestellten sowohl in Substanz als auch auf der Faser weiter diazotirbar.

Beispiele:

1. 3,5 kg p-Diamidodiphenyldisazoresorcin werden mit Hülfe von 4 Mol. Salzsäure gelöst und durch Diazotiren in der Kälte bei ca. 5 bis 10° in die leicht lösliche orange rothbraune Tetrazoverbindung übergeführt. Letztere lässt man einlaufen in eine mit der genügenden Menge Soda versetzte Lösung von 4,8 kg Amidonaphtolsulfosäure G. Es bildet sich sofort ein violettschwarzer Farbstoffniederschlag, der nach kurzem Stehen und Anwärmen mit wenig Salzwasser abfiltrirt wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

2. Die wie oben erhaltene Tetrazolösung lässt man einfliessen in eine mit der erforderlichen Menge Soda versetzten Lösung von 6,4 kg Amidonaphtolsulfosäure H. Der Farbstoff scheidet sich theilweise aus; er wird nach einigem Stehen durch Erwärmen vollständig in Lösung gebracht und ausgesalzen. Er färbt ungebeizte Baumwolle schön grünstichig blau.

In der nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellung sind die Nuancen von einigen in dieser Weise erhaltenen Farbstoffen angegeben. Vor den analogen Farbstoffen, wie sie z. B. nach dem französischen Patent Nr. 249149 erhalten werden können, zeichnen sie sich sowohl durch Schönheit der Nuance, wie durch grössere Farbkraft aus.

Farbstoff aus	Nuance
1 Mol. p-Diamidodiphenyldisazoresorcin + 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G (alk.)	schwarz
1 Mol. p-Diamidodiphenyldisazoresorcin + 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure 2 R (Patent Nr. 53023) (alk.) . .	blauschwarz
1 Mol. p-Diamidodiphenyldisazoresorcin + 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H (alk.)	grünstichig blau
1 Mol. p-Diamidodiphenyldisazoresorcin + 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure K (alk.)	blau

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von direct färbenden Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des p-Diamidodiphenyldisazoresorcins in alkalischer Lösung mit je 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G, -disulfosäure 2 R (Patent Nr. 53023), -disulfosäure H, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure K vereinigt.

Nr. 98585. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 95530 vom 19. März 1896.

Vom 28. Juni 1896.

In weiterer Ausarbeitung des im Patent Nr. 95530 beschriebenen Verfahrens, betreffend Darstellung von Disazofarbstoffen, haben die Erfinder den Ammoniumamidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid, m-Toluidin, o-Anisidin und o-Phenetidin hergestellt, diese Amidoazokörper diazotirt und mit β-Naphtylamin, m-Toluylendiamin und β-Naphtol zu Disazofarbstoffen verbunden.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen wie die früher genannten, auf anologe Weise dargestellten, sämmtlich die Eigenschaft, Halbwolle im sauren Bade gleichmässig zu färben.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist dasselbe, wie das im Hauptpatent angegebene.

Die wesentlichen Eigenschaften der neuen Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

		Lösung in Wasser	Lösung in Schwefelsäure	Aussehen des Farbstoffs
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + Amidokresolmethyläther	+ β-Naphtylamin	blauroth	blau	metallisch grünes Pulver
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + Amidokresolmethyläther	+ m-Toluylendiamin	kirschroth	blau	olivgrünes Pulver
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + m-Toluidin	+ β-Naphtol	scharlachroth	grün	rothbraunes Pulver
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + m-Toluidin	+ β-Naphtylamin	bordeauxroth	blau	metallisch grünes Pulver
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + m-Toluidin	+ m-Toluylendiamin	braunroth	blau	olivbraunes Pulver
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + o-Anisidin	+ β-Naphtol	bläulich roth	grün	rothbraunes Pulver

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsform des durch Patent Nr. 95530 geschützten Verfahrens die Darstellung folgender Disazofarbstoffe:

m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + Amidokresoläther } + β-Naphtylamin
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + Amidokresoläther } + m-Toluylendiamin
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + m-Toluidin } + β-Naphtol
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + m-Toluidin } + β-Naphtylamin
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + m-Toluidin } + m-Toluylendiamin
m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid + o-Anisidin } + β-Naphtol

Nr. 98586. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.**

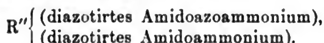
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 95530 vom 19. März 1896.
(Frühere Zusatzpatente Nr. 98435, 98585.)
Vom 6. April 1897.

Bei den weiteren Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei der Herstellung der basischen Farbstoffe (Halbwoll-), die nach dem Patente

Nr. 95530 durch Vereinigung zweier Molecüle Diazoverbindungen, deren eines eine diazotirte aromatische Amidoammoniumbase ist, mit mehrfach kuppelungsfähigen Körpern gewonnen werden, das zweite Molecül Diazoverbindung durch eine Diazoazoammoniumverbindung ersetzt werden kann.

Zur Darstellung der neuen Farbstoffe lässt man also eine diazotirte Amidoammoniumbase und eine diazotirte Amidoazoammoniumbase auf eine mehrfach kuppelungsfähige Componente einwirken, wie es das folgende Formelschema andeutet:


R'' { (diazotirtes Amidoazoammonium),
(diazotirtes Amidoammonium).

Man stellt die Farbstoffe am besten so her, dass man zuerst die Amidoazoammoniumbase und dann erst die Amidoammoniumbase in die mehrfach kuppelungsfähige Componente einführt.

Den neuen Farbstoffen kommt die Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle gleichmässig anzufärben, in erhöhtem Maasse zu.

Beispiel I.

47,7 kg des Chlorzinkdoppelsalzes des salzsauren m-Trimethylchlorammoniumphenyl-azo-m-toluidins werden in Wasser gelöst und durch Zusatz von 20 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man einlaufen in eine mit 40 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin. Nach beendeter Kuppelung giebt man die aus 18,65 kg m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid, 25 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit erhaltene Diazolösung hinzu, rührt einige Stunden, erwärmt und scheidet den Farbstoff durch Kochsalzzusatz ab.

Beispiel II.

Ersetzt man die im Beispiel I angegebene Menge des Trimethylammoniumazo-m-toluidins durch 37,7 kg des salzsauren m-Trimethylammoniumphenylazo-α-naphtylamins und verfährt im Uebrigen genau wie dort angegeben, so erhält man einen violettbraunen Farbstoff.

Beispiel III.

Ersetzt man im Beispiel II das m-Phenylendiamin durch 11 kg Resorcin, so entsteht ein brauner Farbstoff.

	Aussehen des Farbstoffs	Farbe der Lösung in Wasser	Farbe der Lösung in conc. H_2SO_4	Färbung auf Halbwolle
m-Phenylendiamin + { m-Toluidin-Ammoniumbase, Ammoniumbase	schwarzgrünes Pulver	braun	blau	gelbbraun
m-Phenylendiamin + { α-Naphtylamin-Ammoniumbase, Ammoniumbase	schwarzbraunes Pulver	schmutzig roth-violett	blaugrün	violettbraun
Resorcin + { α-Naphtylamin-Ammoniumbase, Ammoniumbase	schwarzes Pulver	gelbbraun	gelbgrün	röthlichbraun

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 95530 an Stelle der in Anspruch 1 b) genannten Oxy- oder Amidoazofarbstoffe Ammoniumdiazofarbstoffe, an Stelle der in Anspruch 1c) genannten Disazoverbindungen diazotirte Amidoazoammoniumbasen verwendet.
2. Ausführungsform des unter Anspruch 1. geschützten Verfahrens, indem man den Farbstoff aus diazotirtem m-Trimethylphenylammoniumazo-m-Toluidin und m-Phenylendiamin, sowie den Farbstoff aus m-Trimethylphenylammoniumazo-α-Naphtylamin und m-Phenylendiamin oder Resorcin umsetzt mit diazotirtem m-Amidotrimethylphenylammonium.

Nr. 98637. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Nitro- und p-Nitro-o-anisidin.

Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann, Ober-Elsass.

Vom 5. October 1897.

Nach Mühlhäuser (Annal. 207, 242) bildet sich durch Auflösen von 1 Thl. o-Acetanisidid in einem Gemisch von 5 Thln. Eisessig und 5 Thln. Salpetersäure von 38° Bé. ein Mononitroacet-o-anisidid vom Schmelzp. 143°; ferner erhält man nach Mühlhäuser (Annal. 207, 243) durch Eintragen von o-Acetanisidid in rauchende Salpetersäure ein Dinitro-o-acetanisidid vom Schmelzp. 157°.

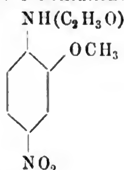
Es hat sich nun herausgestellt, dass diese Angaben ungenau sind. In beiden Fällen bilden sich zwei Mononitro-o-acetanisidide; ein Dinitroacet-o-anisidid entsteht, entgegen den Angaben von Mühlhäuser, nur in ganz untergeordneter Menge. In seiner Darstellung muss man das rohe Mononitroacet-o-anisidid mit rauchender Salpetersäure von 47° Bé. behandeln; das Dinitroacet-o-anisidid hat einen viel höheren Schmelzpunkt als den von Mühlhäuser angegebenen.

Der Schmelzpunkt liegt nicht bei 157°, sondern bei 170 und 180° für die rohe Verbindung und 196° für die reine.

Die von Mühlhäuser angegebenen verschiedenen Schmelzpunkte, 143 und 145°, beziehen sich auf ein wechselndes Gemisch von zwei verschiedenen Mononitroverbindungen des Acet-o-anisidins, die sich bei der Nitrirung bilden; im Derivat vom Schmelzp. 157° ist ausserdem etwas Dinitroproduct enthalten.

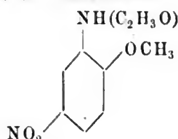
Es bilden sich nämlich bei der Nitrirung mit Salpetersäure mit oder ohne Zusatz von Essigsäure 66 bis 75 Proc. p-Nitroacet-o-anisidid und 34 bis 25 Proc. m-Nitroacet-o-anisidid.

Das Paraderivat hat die Constitution:



und schmilzt bei 153 bis 154°.

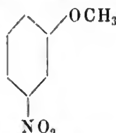
Das Metaderivat hat die Constitution:



und schmilzt bei 131 bis 132°.

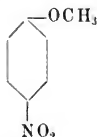
Die Stellung der Nitrogruppe wurde endgültig festgestellt durch Elimination der Amidogruppe aus den entacetylirten Verbindungen.

Aus dem p-Derivat wurde ein m-Nitroanisol,



Schmelzp. 37 bis 38°, erhalten; ausserdem durch Reduction mit Zinn und Salzsäure p-Diamidoanisol.

Aus dem m-Derivat wurde ein p-Nitroanisol,



Schmelzp. 51 bis 52°, erhalten.

Beispiele:

1. 20 kg Acetanisidid werden einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 120 kg Salpetersäure von 30° Bé. und 700 kg Eisessig zugegeben.

Nach einigen Minuten ist die Nitrirung beendet, man fällt mit Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Nitroacet-o-anisidide aus; erhalten werden 66 Proc. p-Nitroacet-o-anisidid und 33 Proc. m-Nitroacet-o-anisidid.

2. 12 kg Acet-o-anisidid werden allmälig in 200 kg Salpetersäure von 41° Bé. eingetragen, wobei die Temperatur der Säure so geregelt wird, dass sich kein festes Product ausscheidet; die Temperatur schwankt von 25 bis 40°.

Ausbeute: 75 Proc. p-Derivat,
25 Proc. m-Derivat.

15 kg Acet-o-anisidid werden in 50 kg Salpetersäure von 46,5° Bé. allmälig eingetragen, wobei die Temperatur von 10 bis 40° schwankt.

Ausbeute: 71 Proc. p-Derivat,
23 Proc. m-Derivat,
6 Proc. Dinitroacet-o-anisidid.

Durch Verseifen mit 40- bis 60 proc. Schwefelsäure erhält man aus dem sich bei der Nitrirung bildenden Gemisch der Nitracet-o-anisidide ein Gemisch der p- und m-Nitro-o-anisidine, welche durch die verschiedene Beständigkeit ihrer schwefelsauren Salze getrennt werden.

Zu diesem Zwecke löst man die durch Verseifen erhaltenen Nitro-o-anisidide in 25 proc. Schwefelsäure in der Wärme auf und fällt mit Wasser. Das p-Nitro-o-acetanisidin fällt rein aus und zeigt den Schmelzpunkt 139 bis 140°, während in der Mutterlauge das m-Nitro-o-anisidin gelöst bleibt. Durch Neutralisation der Lösung wird es in orangegelben Flocken sofort rein ausgefällt mit dem Schmelzp. 117 bis 118°.

Es hat sich herausgestellt, dass das m-Nitroanisidin identisch ist mit dem Nitranisidin, welches von Cahours (Annal. 74, 301) durch Reduction von Dinitroanisol dargestellt wurde.

Cahours giebt für dieses Derivat keinen Schmelzpunkt und keine Constitution an, die Wiederaufnahme seiner Versuche ergab ein Nitroanisidin, Schmelzp. 117 bis 118°, welches durch Elimination der Amidogruppe in p-Nitroanisol sich umwandelt.

Die beiden Nitroanisidine sollen zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden.

So giebt z. B. die Diazoverbindung des p-Nitroanisidins beim Aufdrucken auf mit β-Naphtolnatrium präparirtem Stoff ein blaustichiges Roth und in Verdünnung ein brauchbares Rosa, während unter gleichen Bedingungen m-Nitro-o-anisidin ein sehr gelbstichiges Roth liefert.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-o-anisidin bezw. m-Nitro-o-anisidin aus dem durch Nitriren von Acet-o-anisidid und Verseifung der gebildeten Nitroproducte erhältlichen Gemisch, dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Gemisch in der Hitze in 25 proc. Schwefelsäure löst und sodann in Wasser giesst, wobei das p-Nitroanisidin ausfällt, während das m-Derivat in Lösung bleibt.

Nr. 98760. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von p-Dinitrodibenzylsulfosäure aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 6. Juli 1897.

Lässt man auf eine Lösung von p-nitrotoluol-o-sulfosaurem Natron bei Gegenwart einer genügenden Menge unterchlorigsaurer Salze Alkalilauge bei einer Temperatur von ca. 60 bis 80° einwirken, so unterbleibt die Bildung der bekannten gelben Farbstoffe (Sonnengelb, Curcumin, Dinitrosostilbendisulfosäure) vollständig und es scheidet sich in beinahe quantitativer Ausbeute eine krystallinische Verbindung aus, welche sich als p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natron erwiesen hat.

Bei dieser Reaction findet ausschliesslich Oxydation statt, indem zwei Methylgruppen zusammentreten, während die Nitrogruppe intact bleibt, zum Unterschied von dem Verfahren des Patentes Nr. 86874. Die Reaction des letzteren vollzieht sich unter Bildung von p-Amidobenzaldehyd bezw. dessen Sulfosäuren in der Weise, dass einerseits eine vollständige Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe, andererseits eine weitergehende Oxydation der Methylgruppe zu Aldehyd stattfindet.

Das p-dinitrodibenzyldisulfosaure Natron lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht vollkommen rein erhalten und bilden sich alsdann farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser ist die Substanz schwerer löslich als p-nitrotoluolsulfosaures Natron, leicht in kochendem Wasser zu einer farblosen Lösung; beim Erkalten (langsamen) scheiden sich derbe, glänzende Krystalle aus.

Durch Zusatz von Kochsalz oder auch von Natronlauge wird sie sehr leicht gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos. Versetzt man eine kalte wässerige Lösung mit etwas Natronlauge und giebt eine geringe Menge eines organischen Reductionsmittels, z. B. Phenylhydrazin oder Pyrogallol, hinzu, so tritt eine intensiv rothe Färbung ein, während p-Nitrotoluolsulfosäure unter diesen Umständen keine Reaction giebt. Die Substanz zersetzt sich erst bei weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung fällt ein schwerlösliches, krystallinisches Baryumsalz aus.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . O_{10}S_2Na_2$
C =	35,27 Proc.	35,20 Proc.	35,29 Proc.
H =	2,46 „	2,43 „	2,10 „
S =	— „	13,50 „	13,44 „
Na =	— „	9,56 „	9,66 „

Durch Einwirkung von sauren Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür und Salzsäure, entsteht die auch in kochendem Wasser äusserst schwer lösliche p-Diamidodibenzyldisulfosäure.

Die Dinitrodibenzyldisulfosäure hat sich als sehr werthvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung von Stilbenfarbstoffen erwiesen.

Zu bemerken ist noch, dass Bender als Nebenproduct bei der Darstellung von Dinitrosostilbendisulfosäure nach dem Verfahren des Patentes Nr. 79241 (Bl. 22) in geringer Menge eine Substanz erhielt, welche er ebenfalls als Dinitrodibenzyldisulfosäure betrachtet. Das Kaliumsalz beschreibt er in den Ber. 28, 422 als in Wasser mit gelber Farbe und in concentrirter H_2SO_4 orange löslich. Diese Eigenschaften stimmen nicht mit denen des oben beschriebenen dinitrodibenzyldisulfosauren Natrons überein; Bender dürfte daher bereits ein Umwandlungsproduct des letzteren in Händen gehabt haben.

Beispiel I.

12 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 50 Litern heissem Wasser gelöst; dazu giebt man 100 Liter einer 2 Proc. HOCl enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit, sowie 50 kg Natronlauge von 40° Bé. Das Ganze wird auf ca. 70° aufgewärmt. Das anfangs als dicker Teig ausgeschiedene p-nitrotoluolsulfosaure Natron geht bald in Lösung; alsdann beginnt die Ausscheidung eines fein krystallinischen, weissen Niederschlages. Sobald sich dieser nicht mehr weiter vermehrt, kühlt man durch Zusatz von Eis ca. 40° ab und filtrirt das nach einigem Stehen vollständig ausgeschiedene dinitrodibenzyldisulfosaure Natron ab.

Erwärmt man zu hoch und zu lange Zeit, so bilden sich bereits gelb gefärbte Umwandlungsproducte der Dinitrosäure.

An Stelle von unterchlorigsauren Salzen können auch andere in alkalischer Lösung wirkende Oxydationsmittel, wie z. B. unterbromigsaure Salze oder Persulfate, verwendet werden.

Beispiel II.

12 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 50 Litern heissem Wasser gelöst; dazu giebt man eine Lösung von unterbromigsaurem Natron, erhalten durch Auflösen von 6 kg Brom in 24 kg Natronlauge von 20° Bé., sowie weitere 25 kg Na(OH) von 40° Bé. Das weitere Verfahren ist dasselbe wie im Beispiel I. Die Abscheidung des dinitrodibenzyldisulfosauren Natrons wird durch Zusatz von Kochsalz beschleunigt.

Beispiel III.

Verwendet man an Stelle des unterchlorig- bezw. unterbromigsauren Natrons eine Lösung von 10 kg Kaliumpersulfat, so bleibt das Verfahren dasselbe, bloss findet die Ausscheidung des dinitrodibenzyldisulfosauren Salzes etwas langsamer statt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure, darin bestehend, dass p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit Lösungen von in alkalischer Lösung wirkenden Oxydationsmitteln, wie z. B. unterchlorigsauren Salzen, unterbromigsauren Salzen, Persulfaten, bei Gegenwart von kaustischen Alkalien in der Wärme in Reaction gebracht wird.

Nr. 98761. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber, wasch- und lichtechter Farbstoffe aus β-Diketonen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 2. Juli 1897.

Es ist bekannt, dass Diazobenzol auf Acetessigester unter Bildung von Benzolazoacetessigester (vergl. V. Meyer, Ber. 10, 2075), auf Malonsäureester unter Bildung von Benzolazomalonsäure (vergl. R. Meyer, Ber. 21, 118; 24, 1241) reagirt.

Diese und einige analog gebildete sogenannte gemischte Azokörper waren mehrfach Gegenstand der Untersuchung und theoretischer Erörterungen.

Es kamen in Fällen, welche durch die Literatur bekannt wurden, als Diazoverbindungen nur Diazobenzol und Diazotoluol, in einer kurzen Notiz von P. Griess, Ber. 18, 960, auch die Diazoverbindung von m-Amidobenzoësäure zur Anwendung.

Für die Darstellung von Farbstoffen wurde bisher die Fähigkeit, aliphatische Körper, mit Diazoverbindungen Azokörper zu bilden, nicht benutzt.

Im Allgemeinen liefern nach unseren Untersuchungen diazotirte Amidosulfosäuren mit den in Betracht kommenden Diketonen wohl Azoverbindungen oder Hydrazone, die aber meist nicht färben oder als Farbstoffe unbrauchbar sind.

Wir haben nun gefunden, dass abweichend davon sehr schöne und brauchbare, meist stark grünstichig gelbe Farbstoffe erhalten werden, wenn solche Derivate des einfachen β-Ketonaldehyds — $CH_3 . CO . CH_2 . CO . H$ —, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl, Alphyl-, Alkyloxy- oder die Anilidgruppe ersetzt ist, mit den Diazoverbindungen der Dehydrothiotoluidin-(xylidin-)sulfosäure und der Primulinsulfosäure in Reaction gebracht werden.

Die Darstellung weicht von der für einfache Azofarbstoffe gebräuchlichen ab.

Die Diketone werden vor der Kuppelung mit 1 Mol. Aetznatron in Lösung gebracht oder aber einfach mit Sodalösung kräftig verrührt.

Als Beispiel für die Darstellung diene Folgendes:

34,3 kg dehydrothiotoluidinsulfosaures Natrium werden in gebräuchlicher Weise diazotirt. Die suspendirte Diazoverbindung wird unter

Rühren in eine Lösung von 13 kg Acetessigester in 12 kg Natronlauge von 40° Bé. und 500 kg Wasser, welcher so viel Soda oder Natriumacetat zugesetzt ist, als für Neutralisation der überschüssigen Salzsäure und für die Bildung von Natriumsalz nöthig ist, zulaufen gelassen.

Der gebildete Farbstoff geht mit grünlich gelber Farbe in Lösung. Nach kurzem Rühren wird ausgesalzen. An Stelle von Acetessigester kann Acetylaceton, Benzoylaceton, Acetessiganilid (-toluid) in äquivalenter Menge zur Anwendung kommen.

Die Farbstoffe sind hellgelb bis orange gefärbte Pulver. Sie lösen sich leicht in Wasser; etwas schwerer löslich sind die aus Acetessiganilid und -toluid dargestellten.

Die wässerige Lösung ist bei allen reingelb, erscheint jedoch wenig intensiv gefärbt. Die Farbe der wässerigen Lösung wird durch Zusatz von Soda oder Mineralsäuren nicht verändert, durch starkes Aetzalkali wird sie etwas brauner. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich sämmtliche Farbstoffe mit derselben Nuance wie in Wasser, nur ist die Färbung der Lösung lebhafter. Dieselbe verändert sich beim Erwärmen nicht, mit Ausnahme derjenigen Farbstoffe, welche mit Acetessiganilid (-o- und -p-toluid) zusammengesetzt sind. Die Lösung dieser Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure wird bei Erwärmen oder langem Stehen rothorange.

Die Farbstoffe färben alle in saurer Lösung Wolle, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung Baumwolle gelb mit grünstichiger Nuance.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gelber wasch- und lichtechter Farbstoffe, darin bestehend, dass man solche Derivate des β-Ketonaldehyds, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder Anilidgruppe ersetzt ist, als Natriumverbindung in Lösung oder im freien Zustande in wässeriger Suspension mit den Diazoverbindungen des sulfurirten Dehydrothiotoluidins (-xylidins), des Primulins in Reaction bringt.
2. Die speciellen Ausführungsformen des unter Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung der Diazoverbindungen der Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Dehydroxylidinsulfosäure und Primulinsulfosäure einerseits und von Acetessigester, Acetessiganilid (-o- und -p-toluid), Acetylaceton, Benzoylaceton andererseits.

Nr. 98796. Cl. 8. Verfahren zum Weiss- und Buntätzen von Paranitranilinroth und anderen auf der Faser entwickelten Azofarbstoffen.

Schlaepfer, Weuner u. Co. in Fratte di Salerno.

Vom 21. April 1897.

Das durch das Patent Nr. 95827 geschützte Verfahren zum Weiss- und Buntätzen von Paranitranilinroth durch Zinnsalz unter Zusatz

von Glycerin, Acetin oder ähnlichen Körpern leidet an dem Uebelstande, dass ein reines Weiss ohne Angreifen der Faser nicht zu erhalten ist, ferner dass die Buntätzen einen ziemlich mässigen Echtheitsgrad besitzen.

Ebenso ergiebt das durch Patent Nr. 94174 geschützte Verfahren zum Aetzen von Azofarben mit Rhodanzinn ein reines Weiss bei Schonung der Faser nicht. Auch stehen die auf diesem Wege erhaltenen Buntätzen den nach unserem Verfahren erzielten an Echtheit nach.

Durch unser Verfahren werden beide vorstehend besprochene Uebelstände behoben.

Das neue Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass fertig gefärbtes Paranitranilinroth und andere auf der Faser direct erzeugte Azofarbstoffe durch Glycose oder andere Zuckerarten in alkalischer Lösung reducirt werden. Diese Reduction vollzieht sich besonders leicht und rasch in Gegenwart von Glycerin, welches die Reaction in hohem Maasse befördert; es spielt in diesem Falle nicht die Rolle eines Lösungsmittels.

Unser Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem bekannten alkalischen Aetzverfahren auf Türkischroth, bei welchem der Thonerdealizarinlack durch die starke Lauge in seine Componenten zerlegt und die Glycose nur in das Verfahren hineingezogen wird, wenn es sich um gleichzeitigen Indigoaufdruck handelt, dadurch, dass bei dem neuen Verfahren der Farbstoff auf der Faser eine alkalische Reduction erleidet.

Die von uns bisher benutzte Arbeitsweise ist folgende:

Der gebleichte, beispielsweise für Roth mit β-Naphtolnatrium imprägnirte, getrocknete Stoff wird durch Diazoparanitranilin gezogen, gewaschen, event. geseift, getrocknet, ein- oder zweiseitig mit Glycose oder anderen Zuckerarten imprägnirt, wieder getrocknet und dann bedruckt, für Aetzweiss mit einer stark alkalischen Aetzfarbe, welche ausser Glycose und Glycerin ein Verdickungsmittel, wie Gummi, gebrannte Stärke oder Traganth, enthält. Nach dem Drucken und Trocknen wird kurze Zeit gedämpft, gesäuert, gut gewaschen und geseift.

Bei dem beschriebenen Verfahren zum Aetzen von Paranitranilinroth kann man, anstatt Glycerin, Glycose und Natronlauge aufzudrucken, die Arbeitsweise so abändern, dass man das Glycerin direct der Glycosemischung beimischt, mit welcher die Waare vor dem Druck imprägnirt wird.

Beim Aufdruck ganz stark zuckerhaltiger Farben, wie das beim Perotinendruck, mithin bei einer Druckweise, die viel Farbe aufzudrucken erlaubt, möglich ist, kann das vorherige Zuckern des Stoffes wegfallen.

Durch gleichzeitigen Aufdruck von Indigo, Bleioxydnatron, einem Gemisch beider und einem Dampfanilinschwarz erhält man, wenn nach dem Seifen noch chromirt wird, direct ohne irgend welche Corrosion der Faser und in ganz echter Weise: Weiss, Blau, Gelb, Grün und Schwarz.

Beispiele:

Aetzweiss.

800 bis 1000 g hellgebrannte Stärke,
2 Liter Glycerin,
1200 g Gummilösung 1/1,
5300 ccm Natronlauge von 50° Bé.,
1,5 Liter Glycose von 30° Bé.

Aetzgelb:
4,5 kg Bleipaste,
4 kg Aetzweiss,

Bleipaste:
2 kg Bleioxyd,
1 Liter Glycerin,
3 Liter Natronlauge von 50° Bé.

Aetzblau, dunkel:
9 kg Paste für Aetzblau,
3 kg Indigopaste.

Paste für Aetzblau:
500 g hellgebrannte Stärke,
1 Liter Wasser,
1 Liter Glylerin,
1/2 Liter Gummilösung 1/1,
2,5 Liter Natronlauge von 50° Bé.

Aetzblau, hell:
14 kg Paste für Aetzblau,
1 kg Indigopaste.

Indigopaste:
2,5 kg Indigo in Pulver,
3,5 Liter Natronlauge — 36° Bé.

Aetzgrün:
7 Liter Aetzgelb für Grün,
1 Liter Aetzblau, dunkel.

Aetzgelb für Grün:
4,5 kg Bleipaste,
4 kg Paste für Aetzgrün.

Paste für Aetzgrün:
300 g hellgebrannte Stärke,
1 Liter Wasser,
1 Liter Glycerin,
1/2 Liter Gummilösung 1/1,
2,5 Liter Natronlauge von 50° Bé.

Patentanspruch: Neuerung bei dem Weiss- und Buntätzen von fertig gefärbtem p-Nitranilinroth und ähnlichen auf der Faser direct erzeugten Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Farbstoffe mit einer alkalischen Lösung unter Zuhülfenahme von Glycose oder einer anderen Zuckerart, vorzugsweise in Gegenwart von Glycerin reducirt werden.

Nr. 98842. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen mittelst β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β-sulfosäure.

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Mühlheim a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 95624 vom 11. Juli 1895.

Vom 13. März 1896.

In dem Hauptpatent ist angegeben worden, dass die von der β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure abgeleiteten secundären Disazofarbstoffe sich durch eine ganz besondere Affinität zur vegetabilischen

Faser auszeichnen, wodurch es ermöglicht wird, Farbstoffclassen, welche sich sonst nur für die Wollfärberei eigneten, auch der Baumwollfärberei zugänglich zu machen.

Als erste Anwendung dieser Beobachtung ist in dem Hauptpatent die Darstellung von Disazofarbstoffen beschrieben, welche α-Naphtylamine in Mittelstellung enthalten.

Es wurde nun gefunden, dass auch Disazofarbstoffe, welche Anilin, o-Toluidin oder p-Xylidin in Mittelstellung und β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung enthalten, eine grosse Affinität zur Baumwollfaser zeigen.

Solche Disazofarbstoffe werden erhalten aus Amidoazobenzol oder dessen Sulfosäuren, Amidoazotoluol oder dessen Sulfosäuren, Sulfanilsäure-azo-p-xylidin und Aethylamidonaphtolsulfosäure.

Durch Anwendung solcher Amine der Benzolreihe in Mittelstellung wird die Nuance mehr oder weniger nach Roth verschoben. Die Farbstoffe mittelst Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol sind schwer löslich und werden am besten in Pastenform verwendet.

Das Verfahren besteht, entsprechend demjenigen des Hauptpatentes, darin, dass die betreffenden Diazoazokörper mit Aethylamidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung gekuppelt werden. Die Farbstoffe scheiden sich entweder bei der Darstellung direct aus oder werden aus der heissen alkalischen Lösung durch Kochsalz gefällt. (Vergl. untenstehende Tabelle.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung violetter bis rother Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass bei dem Verfahren des Hauptpatentes Anspruch 1. das in Mittelstellung benutzte α-Naphtylamin hier durch Anilin, o-Toluidin, p-Xylidin ersetzt wird.
2. Als specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens die Combination von diazotirtem Amidoazobenzol oder dessen Sulfosäuren, Amidoazotoluol oder dessen Sulfosäuren, Sulfanilsäure-azo-p-xylidin mit der im Hauptpatent beschriebenen Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Farbstoff aus:	in Wasser löslich	in Sprit löslich	in H_2SO_4 löslich
Amidoazobenzol	heiss, schwer, bordeaux	roth	dunkelblau
Amidoazobenzolmonosulfosäure	leicht, roth	roth	blau
Amidoazobenzoldisulfosäure	leicht, roth	schwer, roth	blau
Amidoazotoluol	heiss, schwer, bordeaux	roth	dunkelblau
Amidoazotoluolmonosulfosäure	leicht, bordeaux	roth	blau
Amidoazotoluoldisulfosäure	leicht, roth	schwer, roth	blau
Sulfanilsäure-azo-p-xylidin	leicht, blauroth	blauroth	grünblau

Farbstoff mit	beim Verdünnen mit Wasser	essigsaures Blei	färbt Baumwolle ohne Beize
Amidoazobenzol	rother Niederschlag	braunrother Niederschlag	bordeaux
Amidoazobenzolmonosulfosäure . .	gelbrother Niederschlag	braunrother Niederschlag	bordeaux
Amidoazobenzoldisulfosäure . . .	rothe Lösung	violetter Niederschlag	blauroth
Amidoazotoluol	rother Niederschlag	violetter Niederschlag	bordeaux
Amidoazotoluolmonosulfosäure . .	rother Niederschlag	braunrother Niederschlag	bordeaux
Amidoazotoluoldisulfosäure	rothe Lösung	violetter Niederschlag	blauroth
Sulfanilsäure-azo-p-xylidin	rother Niederschlag	rother Niederschlag	rothviolett

Nr. 98843. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen mit Nitro-m-toluylendiamin.

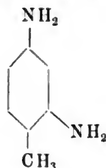
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 97714 vom 12. Juni 1897.

Vom 25. Juli 1897.

Im Hauptpatent Nr. 97714 ist ein Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother, direct färbender Baumwollfarbstoffe beschrieben, welches darin besteht, dass man die Diazoverbindungen von Sulfosäuren der p-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe mit Nitro-m-phenylendiamin combinirt.

Es wurde nun gefunden, dass man ebenfalls zu sehr werthvollen, direct färbenden gelben bis orangerothen Baumwollfarbstoffen gelangt, wenn man in dem Verfahren des Hauptpatentes das Nitrophenylendiamin durch das von Ladenburg (Ber. 8, 1211) und Tiemann (Ber. 3, 229) beschriebene, sich vom 1, 2, 4-Toluylendiamin



herleitende Nitro-m-toluylendiamin vom Schmelzp. 154° ersetzt.

Beispiel I.

27,7 kg Amidoazobenzolsulfosäure werden in bekannter Weise mit Hülfe von 7 kg Natriumnitrit und 21 kg 36,5 proc. Salzsäure diazotirt.

Nach beendigter Diazotirung wird die Reactionsmischung in eine sehr verdünnte Lösung von Nitro-m-toluylendiamin eingerührt, welche durch Auflösen von 17,5 kg des Nitrokörpers in ca. 2000 Litern Wasser und 21 kg 36,5 proc. Salzsäure erhalten wurde. Man erwärmt dann langsam auf 50 bis 60°, wobei sich die gebildete Farbstoffsäure als ein orangerother flockiger Niederschlag abscheidet, welcher nach 12 Stunden filtrirt wird. Die Farbstoffsäure wird darauf in heisser, verdünnter Sodalösung gelöst und das so erhaltene Natronsalz aus dieser Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Getrocknet stellt es ein orangerothes Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle in lebhaft orangerothen Tönen alkali- und säureecht anfärbt.

Ganz ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man an Stelle der Amidoazobenzolsulfosäure andere der im Hauptpatent genannten Sulfosäuren von p-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe verwendet.

Die Nuancen der so erhaltenen Producte kommen den mit den entsprechenden Farbstoffen des Hauptpatentes erzielten sehr nahe.

Zur Erläuterung der Verwendung von Sulfosäuren substituirter, z. B. chlorirter Amidoazoverbindungen dient das folgende

Beispiel II.

21 kg Chloranilinsulfosäure werden in üblicher Weise mit 21 kg Salzsäure (von 36,5 proc. HCl) und 7 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung rührt man in eine Lösung von 19 kg salzsaurem Kresidin. Es beginnt alsbald die Abscheidung vom Amidoazokörper, welche nach mehreren Stunden beendigt ist. Man filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab und bringt ihn als Natronsalz in Lösung. Diese Lösung mischt man mit einer Lösung von 7 kg Nitrit und fügt darauf zu der erhaltenen Mischung rasch 50 kg einer 18,5 proc. Salzsäure. Nach beendeter Diazotirung lässt man in die Diazolösung unter gutem Rühren eine ca. 70° warme Lösung von 17,5 kg Nitrotoluylendiamin in 21 kg Salzsäure (von 36,5 proc. HCl) und 2000 Liter Wasser einlaufen und hält die Temperatur drei Stunden auf 60°; dann wird mit Soda alkalisch gemacht; der Farbstoff ist als dunkelbrauner voluminöser Niederschlag ausgeschieden, der auf Filtern gesammelt wird. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und färbt ungebeizte Baumwolle lachsroth an.

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentes Nr. 97714, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der Sulfosäuren der p-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe anstatt mit Nitro-m-phenylendiamin hier mit Nitro-m-toluylendiamin combinirt.

Nr. 98910. Cl. 8. Verfahren, gelbe bis braune Mikadofarbstoffe aus p-Nitrotoluolsulfosäure auf der Faser zu erzeugen.

Dr. Albert Liebmann in Horsforth bei Leeds (England).

Vom 16. Juli 1897.

Die Farbstoffe der Mikadoclasse: Mikadogelb, Mikadoorange, Mikadobraun, Mikadogoldgelb, Curcumin S etc. haben bisher trotz ihrer werthvollen Eigenschaften im Zeugdruck nur beschränkte Anwendung gefunden. Sie lassen sich zwar aufdrucken, aber die so erzielten Muster zeigen die unangenehme Eigenschaft des „Blutens" in beträchtlichem Maasse. Andererseits sind Aetzungen auf mikadogrundirtem Gewebe nicht gerade leicht zu erzielen, und auch hier läuft die Farbe beim Seifen ins Weisse.

Es ist dem Patentinhaber nun gelungen, Farbstoffe der Mikadoclasse auf dem Gewebe zu erzeugen; die nach dem neuen Verfahren erzielten Färbungen, welche zwischen reinem Citronengelb und Braunorange liegen, zeigen die unangenehme Eigenschaft des „Blutens" nicht, während sie in den sonstigen Echtheitsverhältnissen und an Schönheit der Nuance den entsprechenden Mikadofarbstoffen nicht nachstehen.

Das neue Verfahren kann in zweifacher Weise ausgeführt werden:

A. Man druckt p-Nitrotoluolsulfosäure oder eins ihrer Salze mit einer entsprechenden Menge Natron- oder Kalilauge und einem geeigneten Verdickungsmittel auf, trocknet und dämpft mit oder ohne Druck. Dann passirt man durch ein schwaches Säurebad, wäscht und seift. Es ist von Wichtigkeit, den bedruckten Stoff nach dem Trocknen nicht zu lange aufzubewahren, da sonst durch Umwandlung des kaustischen Alkalis in Carbonat die spätere Farbstoffbildung beeinträchtigt oder gar verhindert wird. Nicht nur durch die Mengen der angewandten Paranitrotoluolsulfosäure, sondern auch durch die Dauer des Dämpfens und die Quantität des Alkalis kann man die Tiefe der Nuance beeinflussen.

B. Paranitrotoluolsulfosäure oder eines ihrer Salze wird mit einem passenden Verdickungsmittel aufgedruckt, der bedruckte Stoff getrocknet und dann breit durch heisse Natron- oder Kalilauge gezogen. Unmittelbar nach Verlassen der Lauge muss der Stoff in ein schwaches Säurebad geleitet werden; dann wird in reinem Wasser gespült und geseift.

Die Concentration und Temperatur der Lauge sind von grosser Bedeutung: ist die Lauge zu schwach (etwa 1,074 spec. Gew.), so tritt die Farbstoffbildung zu langsam ein und das Verdickungsmittel wird heruntergewaschen; ist sie nicht heiss genug, so macht sich Mercerisation unangenehm geltend. Als besonders geeignet erwiesen sich kochende Laugen von 1,161 bis 1,21 spec. Gew. Auch die Dauer des

Passirens beeinflusst die Farbstoffbildung, indem bei längerer Einwirkung die Intensität der Färbung sich steigert.

Das Verfahren A. eignet sich zur Erzeugung gelber, oranger oder bräunlicher Nuancen, entweder allein oder in Verbindung mit anderen Dampffarben; ferner als Gelbreserve für Dampfanilinschwarz.

Verfahren B. dürfte vorzugsweise in Verbindung mit Kalle'schem Indigosalz anwendbar sein, da auch hier eine Passage durch heisse concentrirte Natronlauge erforderlich ist. Auch können durch Mischen (in der Druckpaste) von Paranitrotoluolsulfosäure mit Kalle'schem Indigosalz Mischfarben erzeugt werden, welche die verschiedensten Nuancen zwischen Grünblau und Olivgelb umfassen.

Die folgenden Beispiele mögen die Anwendung des neuen Verfahrens erläutern:

Beispiel I (Verfahren A.).

50 g Britishgumverdickung (100 Britishgum : 80 Wasser) werden mit
5 g paranitrotoluolsulfosaurem Natron in
10 g Wasser heiss gelöst und aufgekocht; nach dem Erkalten werden
35 g Natronlauge von 1,357 spec. Gew. zugethan,

aufgedruckt, bei ca. 60° C. getrocknet, eine bis drei Minuten gedämpft (im Mather-Platt), durch ein schwaches Säurebad gezogen, gewaschen und geseift.

Beispiel II (Verfahren B.).

50 g Britishgum,
40 g Wasser,
10 g Traganthschleim,
5 g p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in
20 g Wasser heiss gelöst,

werden zusammen gekocht, nach dem Erkalten aufgedruckt, getrocknet, dann wird durch kochende Natronlauge von 1,21 spec. Gew. breit passirt, durch ein Bad von sehr verdünnter Salzsäure gezogen, gespült und geseift.

Patentanspruch: Verfahren, gelbe bis braune Mikadofarbstoffe auf der Pflanzenfaser zu erzeugen, darin bestehend, dass man entweder

a) Paranitrotoluolsulfosäure oder eines ihrer Salze mit Natron- oder Kalilauge aufdruckt und den Farbstoff durch Dämpfen entwickelt; oder

b) auf dem mit Paranitrotoluolsulfosäure oder einem ihrer Salze bedruckten Gewebe mittelst Hindurchnehmens durch heisse concentrirte Natron- oder Kalilauge die Farbstoffbildung bewirkt.

Nr. 98969. Cl. 22. **Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.**

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 31. December 1892.

In der Patentschrift Nr. 63074 werden blaue substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Combination mit 2 Mol. derjenigen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α_1-Naphtylamindisulfosäure S erhalten wird.

Wie in der Patentschrift Nr. 90962 gezeigt ist, vermag die vorerwähnte Amidonaphtolmonosulfosäure bei der Combination mit Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol ein Zwischenproduct zu liefern, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und demgemäss die Fähigkeit besitzt, sich noch mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols zu vereinigen.

Unter den so erhaltenen Farbstoffen haben sich als besonders werthvoll diejenigen erwiesen, welche aus 1 Mol. Tetrazoditolyl bezw. Tetrazodianisol, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure erhalten werden. Diese Farbstoffe zeigen eine indigoartige Nuance und sind durch grosse Farbstärke und gute Löslichkeit ausgezeichnet. Sie besitzen fernerhin die werthvolle Eigenschaft, sich auf der Faser diazotiren zu lassen, und liefern mit den üblichen Componenten, wie z. B. β-Naphtol oder Toluylendiamin, blauschwarze bis schwarze Färbungen von bemerkenswerther Echtheit.

Beispiel: 21,2 kg Tolidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt; die Lösung der letzteren giebt man zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 23,9 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure; das Zwischenproduct scheidet sich sofort in Form eines blauschwarzen Niederschlages ab. Sobald die Bildung desselben beendet ist, fügt man eine Lösung von 26,1 kg γ-amidonaphtolmonosulfosaurem Natron zu. Man lässt die Mischung längere Zeit rühren, wärmt an, salzt den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- und Seifenbade indigoblau.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel das Tolidin durch die äquivalente Menge Dianisidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher etwas grünstichiger färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung substantiver gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Dianisidins bezw. Tolidins zunächst mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe alsdann einwirken lässt auf 1 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure.

Nr. 98970. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Azoxyaminen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 44045 vom 27. Juli 1887.
Frühere Zusatzpatente Nr. 44554, 51363, 54529.
Vom 27. April 1895.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 44045 werden gelbrothe und rothe Farbstoffe erhalten, indem die Diazoverbindungen von m-Azoxyanilin, m-Azoxy-o-toluidin, m-Azoxy-p-toluidin mit α-Naphtol-α-sulfosäure (Piria), β-Naphtoldisulfosäure (R-Säure), β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin oder m-Toluylendiamin gekuppelt werden.

Nach dem Patent Nr. 54655 werden violette Farbstoffe erhalten, wenn m-Azoxyamine durch p-Azoxyanilin ersetzt werden. Alle diese Farbstoffe besitzen die gemeinsame Eigenschaft, Baumwolle nach einem speciellen Verfahren zu färben.

Es gelingt dies in mit Kochsalz beinahe gesättigten Lösungen und in Gegenwart bedeutender Mengen von Aetznatron oder Aetzkalk. Es wurde nun gefunden, dass, wenn p-Azoxyamine als Diazoverbindungen auf folgende Naphtalinderivate einwirken, nämlich auf Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062) oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (Patent Nr. 67829), blaue Farbstoffe entstehen, welche sich vorzüglich zum Färben der vegetabilischen Faser eignen. Diese Farbstoffe sind in den Patentschriften Nr. 44045 und 54655 nicht vertreten. Ausserdem besitzen sie grössere Affinität zur Faser, so dass die Ausfärbung ohne Zusatz von Aetznatron stattfindet. Eine Zugabe von Kochsalz ist nur in geringen Mengen (etwa bis zu 5 Proc.) erforderlich.

Dabei sind diese Farbstoffe gegen Säuren und Alkalien beständig, so dass die Farben ziemlich dieselben sind, ob in saurem, neutralem oder alkalischem Bade gefärbt wird.

Beispiel I.

Man löst 11,4 kg p-Azoxyanilin (Schmelzp. 187 bis 189° C.) in 25 kg Chlorwasserstoffsäure von 20° Bé. und 100 Liter kochendem Wasser, verdünnt die Flüssigkeit mit Eis und Wasser auf 600 Liter und giebt ihr 7 kg 98 proc. Natriumnitrit in 21 Litern Wasser gelöst zu.

Die so erhaltene Lösung von p-Tetrazoxybenzol dient zu folgenden Paarungen.

Man löst 31,9 kg Amidonaphtoldisulfosäure H und 21 kg kohlensaures Natron in 150 Litern Wasser, kühlt die Lösung mit Eis und giebt ihr obige Tetrazolösung unter Umrühren zu. Nach einigen Stunden fällt man den Farbstoff mit 15 kg Kochsalz aus. Er bildet ein schwarzes Pulver, das, in Wasser gelöst, Baumwolle ohne vorher-

gehendes Beizen sowohl in saurem oder alkalischem als in neutralem Bade dunkelblau färbt.

Beispiel II.

Man erhält ebenfalls einen blauen Farbstoff, wenn man im Beispiel I die Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062) durch die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (Patent Nr. 67829) ersetzt. Dieses Verfahren unterscheidet sich von jenen des Patentes Nr. 54116 dadurch, dass

1. in dem genannten Patente keine Diazoverbindungen von Azoxyaminen zur Anwendung kommen, und dass

2. der erhaltene Farbstoff ungebeizte Baumwolle leicht färbt, und zwar mit blauer Farbe, während das Verfahren des Patentes Nr. 54116 zu fuchsinrothen, Wolle in saurem Bade färbenden Farbstoffen führt. Wenn in Beispiel I p-Azoxy-o-toluidin statt p-Azoxyanilin zur Anwendung kommt, so entstehen mit Amidonaphtoldisulfosäure H und mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S blaue Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkalischem Bade färben, darin bestehend, dass nach dem Verfahren der Patente Nr. 44045 und 54655

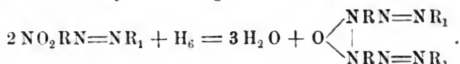
1. p-Azoxyanilin diazotirt und gepaart wird mit: Amidonaphtoldisulfosäure H gemäss dem Patent Nr. 74593 oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure S gemäss Patent Nr. 54116;
2. p-Azoxy-o-toluidin diazotirt und gepaart wird mit: Amidonaphtoldisulfosäure H gemäss Patent Nr. 74593 oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure S gemäss Patent Nr. 54116.

Nr. 99040. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver Farbstoffe durch Condensation von Nitroazo- mit Amidoazofarbstoffen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 25. Mai 1897.

In der Patentschrift Nr. 56456 ist ein Verfahren beschrieben zur Umwandlung der aus Nitraminen hergestellten Azofarbstoffe in Farbstoffe, welche sich von Azoxyaminen ableiten. Diese Umwandlung vollzieht sich im alkalischen Bade mit Reductionsmitteln, wie arsenige Säure, Traubenzucker, Zinkstaub. Hierbei verlieren 2 Mol. des Azoderivates des Nitramins drei Atome Sauerstoff und verbinden sich zu 1 Mol. eines von Azoxyaminen abgeleiteten Farbstoffes:



$$2\,NO_2RN{=}NR_1 + H_6 = 3\,H_2O + O\left\langle\begin{array}{l} NRN{=}NR_1 \\ | \\ NRN{=}NR_1 \end{array}\right. .$$

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Condensation nitrirter Azofarbstoffe, in Gegenwart von ätzenden Alkalien, mit Amidoazo- oder Acetylamidoazofarbstoffen, wie in den folgenden Beispielen beschrieben ist.

Es ist bemerkenswerth, dass der durch Vereinigung eines Nitroazokörpers mit dem entsprechenden Amidoazokörper entstandene Farbstoff verschieden ist von demjenigen, welchen man durch Reduction desselben Nitroazokörpers mit arseniger Säure, Traubenzucker oder Zink erhalten würde; so führt die Reduction des Farbstoffes aus p-Nitranilin + R-Salz nach dem Patent Nr. 56456 zu einem sehr violetten Blau, während nach dem vorliegenden Verfahren durch Paarung des genannten Farbstoffes mit dem entsprechenden Amidoazokörper ein reines Blau erzielt wird. Andererseits ist es möglich, gemischte und unsymmetrische Verbindungen herzustellen, indem man Nitroazoderivate mit Amidoazoderivaten anderer Ableitung verbindet, was nach dem Verfahren des Patentes Nr. 56456 nicht möglich ist.

Nachdem die vorliegende Erfindung hiermit sowohl in Bezug auf die Mittel, wie auf die Ergebnisse als neu gekennzeichnet ist, werden im Folgenden Ausführungsbeispiele gegeben.

I. 13,8 kg p-Nitranilin werden diazotirt und mit 30,4 kg β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) vereinigt, die hieraus erhaltene nitrirte Azoverbindung wird nach dem üblichen Verfahren in ein Amidoazoderivat übergeführt. Dieses Amidoazoderivat wird zu einem Teig angerührt und mit dem Nitroazofarbstoff, der aus der Kuppelung von 27,6 kg p-Nitranilin mit 60,8 kg R-Salz entstanden ist, combinirt. Man verdünnt diese Masse mit 5000 Litern Wasser und 500 Litern einer Natronlauge von 50° Bé., erwärmt 24 Stunden lang auf 75 bis 80° C. und fällt den Farbstoff mit 5 proc. Kochsalz aus. Man erhält ein bronzefarbiges Pulver, das in Wasser löslich ist und die Baumwolle ohne Beizen rein blau färbt.

Die Mutterlauge. aus der man den Farbstoff entfernt hat, enthält noch eine gewisse Menge eines Amidoazoderivates, welches, nach üblicher Art diazotirt und mit R-Salz gekuppelt, eine entsprechende Menge eines violettblauen Farbstoffes giebt.

II. Ersetzt man im Beispiel I das R-Salz durch eine entsprechende Menge α-Naphtol-α-sulfosäure (Piria), so erhält man einen violetten Farbstoff.

III. Nach dem vorliegenden Verfahren lassen sich leicht gemischte Farbstoffe herstellen. Zu diesem Zwecke nimmt man den Amidoazofarbstoff des Beispiels I und lässt ihn auf den Nitroazofarbstoff des Beispiels II einwirken.

IV. Kuppelt man das Nitramin $\beta_1 \beta_3$-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer) und benutzt als zweites Glied die Amidoazoverbindung des Beispiels I, so erhält man gleichfalls einen violettblauen Farbstoff.

V. Kuppelt man diazotirtes p-Nitranilin mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) und condensirt diesen Körper mit dem Farbstoff aus diazotirtem Monoacetyl-p-phenylendiamin und β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) in alkalischer Flüssigkeit unter den im Beispiel I gegebenen Bedingungen, so erhält man denselben Farbstoff wie nach Beispiel I.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von einfachen oder gemischten substantiven Farbstoffen, darin bestehend, dass man Nitrobenzolazofarbstoffe in ätzalkalischer Flüssigkeit mit Amidobenzolazo- oder Acetylamidobenzolazofarbstoffen condensirt.
2. Als besondere Ausführungsform des durch den Anspruch 1. geschützten Verfahrens die Vereinigung der Nitroazoverbindungen aus p-Nitranilin und Naphtoldisulfosäure (R-Salz), α-Naphtol-α-sulfosäure (Piria) oder Schaeffer'scher Naphtolsulfosäure mit den entsprechenden Amidoazo- oder Acetylamidoazoverbindungen oder die Vereinigung der Nitroazoverbindung aus p-Nitranilin und Naphtoldisulfosäure (R-Salz) und den Amidobenzolazo- oder Acetylamidobenzolazoverbindungen mit α-Naphtol-α-sulfosäure (Piria) oder Schaeffer'scher Naphtolsulfosäure.

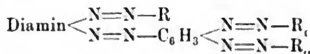
Nr. 99126. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure.

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

Vom 4. October 1895.

Werden die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 86791 erhältlichen Polyazofarbstoffe nach Abspaltung des Oxalsäurerestes (vergl. Patent Nr. 86792) diazotirt und mit einem Amin, Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gekuppelt, so erhält man neue, durch Säure- und Alkaliechtheit hervorragende Farbstoffe, die sich leicht auf der ungebeizten Baumwollfaser fixiren lassen. Sie ziehen auch gut auf Wolle; besonders werthvoll sind wegen ihrer Walkechtheit die Ausfärbungen auf chromgebeizter Wolle.

Die nach diesem Verfahren darstellbaren Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel



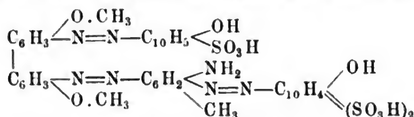
$$\text{Diamin} < \begin{matrix} N{=}N{-}R \\ N{=}N{-}C_6H_3 < \begin{matrix} N{=}N{-}R_{\prime} \\ N{=}N{-}R_{\prime\prime} \end{matrix} \end{matrix}$$

in welcher R eine Amido- oder Phenolsulfosäure, $R_{\prime}$ und $R_{\prime\prime}$ ein Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bedeutet.

Beispiele:

Beispiel I.

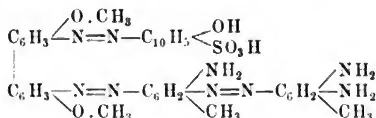
45 kg des durch Abspaltung der Oxalsäure erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R, welcher der Formel



entspricht, werden in ca. 1500 Litern Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Alkali gelöst. Die Lösung wird gut gekühlt und mit 6 kg Nitrit und 24 kg Salzsäure (20° Bé.) in bekannter Weise diazotirt. Die Diazoverbindung scheidet sich vollständig aus. Nach halbstündigem Rühren fügt man die Diazoverbindung zu einer Lösung von 7,2 kg β-Naphtol und 10,5 kg Natronlauge (ca. 36° Bé.) in etwa 200 Liter Wasser. Man rührt noch eine Zeit lang, lässt unter zeitweiligem Umrühren ca. 24 Stunden stehen und salzt den Farbstoff aus oder fällt ihn als freie Farbsäure mit verdünnter Salzsäure. Der Farbstoff wird alsdann abfiltrirt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blau.

Beispiel II.

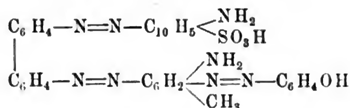
40 kg des durch Abspalten des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. m-Toluylendiamin, welcher der Formel



entspricht, werden in ca. 1600 Litern Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Alkali gelöst. Die gekühlte Lösung wird mit 8 kg Nitrit und 32 kg Salzsäure (20° Bé.) diazotirt. Das Zwischenproduct scheidet sich aus. Nach halbstündigem Rühren fügt man die Diazoverbindung zu einer Lösung von 20 kg R-Salz und ca. 16 kg calcinirter Soda in etwa 600 Liter Wasser. Die weitere Behandlung erfolgt wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blau.

Beispiel III.

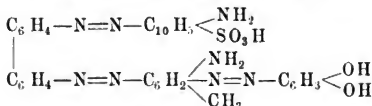
48 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. Phenol, welcher der Formel



entspricht, werden unter Zusatz von Alkali in ca. 1600 Litern Wasser gelöst. Die gekühlte Lösung wird mit 6 kg Nitrit und 24 kg Salzsäure diazotirt. Nach halbstündigem Rühren fügt man die ausgeschiedene Diazoverbindung zu einer Lösung von 13,5 kg Metanilsäure und circa 24 kg Soda in etwa 600 Litern Wasser. Weitere Behandlung wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett.

Beispiel IV.

51 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. Resorcin, welcher der Formel



entspricht, werden unter Zusatz von Alkali in ca. 1800 Litern Wasser gelöst. Die gekühlte Lösung wird mit 6 kg Nitrit und 24 kg Salzsäure diazotirt. Nach halbstündigem Rühren fügt man die ausgeschiedene Diazoverbindung zu einer gekühlten Lösung von 10,5 kg Salicylsäure und ca. 24 kg Soda in etwa 600 Litern Wasser. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett.

Alle nach diesem Verfahren darstellbaren Farbstoffe sind leicht löslich; einige so leicht, dass sie sich nicht auswaschen lassen. In diesem Falle trocknet man sie, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser oder stark verdünnter Salzlösung und trocknet wieder. Besser lassen sich die mit Säuren ausgeschiedenen freien Farbsäuren auswaschen; indess sind auch von diesen einige sehr leicht löslich (s. nebenstehende Tabelle).

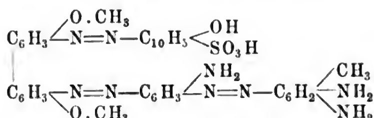
Die Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst der m-Phenylenoxaminsäure anstatt der m-Toluylenoxaminsäure gelingt ganz ebenso glatt, und werden dabei nur geringe Nuancenunterschiede und eine etwas schwerere Löslichkeit veranlasst. Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

Beispiel I.

20 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Dianisidin und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. Toluylendiamin, welcher der Formel

Uebersicht der bisher nach nebenstehendem Verfahren hergestellten Farbstoffe:

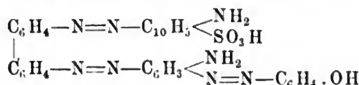
Abspaltungsproduct des Farbstoffs aus:				gekuppelt mit	färbt
Diamine	1. Componente	2. Componente	3. Componente		
Dianisidin	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	Toluylenoxaminsäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blau
„	„	„	β-Naphtoldisulfosäure R	β-Naphtol	blau
„	„	„	m-Toluylendiamin	β-Naphtoldisulfosäure R	blau
„	„	„	α-Naphtol	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blau
„	„	„	β-Naphtol	β-Naphtoldisulfosäure R	blau
o-Tolidin	„	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett
„	„	„	β-Naphtoldisulfosäure R	α-Naphtol	violett
„	„	„	m-Toluylendiamin	β-Naphtoldisulfosäure R	roth
„	„	„	α-Naphtol	„	violett
„	„	„	β-Naphtol	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett
Benzidin	Naphthionsäure	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	„	blauroth
„	„	„	β-Naphtoldisulfosäure R	β-Naphtol	blauroth
„	„	„	m-Toluylendiamin	β-Naphtoldisulfosäure R	roth
„	„	„	m-Phenylendiamin	β-Naphtoldisulfosäure G	roth
„	„	„	α-Naphtol	Naphthionsäure	roth
„	„	„	β-Naphtol	Sulfanilsäure	roth
„	„	„	Phenol	Metanilsäure	violett
„	„	„	Resorcin	Salicylsäure	violett
„	„	„	β-Oxynaphtoësäure	β-Naphtoldisulfosäure R	blauroth
„	„	„	Salicylsäure	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	roth
„	„	„	o-Kresotinsäure	„	roth
„	„	„	m-Toluylendiamin-sulfosäure	Resorcin	roth
„	„	„	Metanilsäure	Phenol	roth
„	„	„	Naphthionsäure	β-Oxynaphtoësäure	roth
„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	o-Kresotinsäure	violett
„	β-Naphtoldisulfosäure R	„	β-Naphtol	β-Naphtoldisulfosäure R	violett
o-Tolidin	„	„	„	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett
Dianisidin	„	„	„	β-Naphtoldisulfosäure R	blau



entspricht, werden in ca. 1000 Litern Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Alkali gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung wird in bekannter Weise mit 2 kg Nitrit und 12 kg Salzsäure (20° Bé.) diazotirt. Man rührt längere Zeit unter Kühlung und trägt dann die Diazoverbindung in eine Lösung von 3,5 kg m-Toluylendiamin und 10 kg Soda, die mit Eis gekühlt ist, ein. Das Rühren wird auch während des ca. 24 stündigen Stehens öfter wiederholt, man erwärmt alsdann auf ca. 40° C., lässt noch einige Stunden stehen und salzt schliesslich den Farbstoff aus oder fällt ihn als freie Farbsäure mit verdünnter Säure aus. Dann wird filtrirt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blau.

Beispiel II.

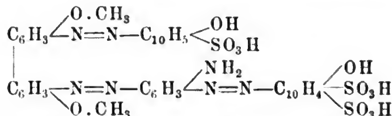
15 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. Phenol, welcher der Formel



entspricht, werden in ca. 800 Litern Wasser unter Alkalizusatz in Lösung gebracht und nach Abkühlung mit Eis mit 2 kg Nitrit und 15 kg Salzsäure (20° Bé.) diazotirt. Nach längerem Rühren fügt man die Diazoverbindung zu einer gekühlten Lösung von 6 kg Naphthionat und 20 kg Soda in ca. 200 Litern Wasser. Die weitere Behandlung ist genau dieselbe wie in Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bläulichroth.

Beispiel III.

30 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R, welchem die Formel

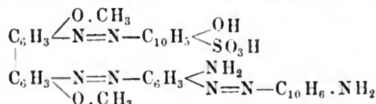


zukommt, werden in ca. 1500 Litern Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Alkali gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung wird mit

3 kg Nitrit und 15 kg Salzsäure (20° Bé.) diazotirt. Nach längerem Rühren lässt man die Diazoverbindung zu einer Lösung von 5 kg β-Naphtol in 12 kg Natronlauge (ca. 36° Bé.) und ca. 200 Liter Wasser laufen. Die weitere Ausarbeitung geschieht nach Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blau.

Beispiel IV.

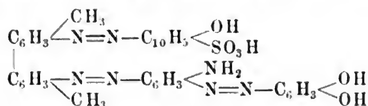
20 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffes aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin, welcher der Formel



entspricht, wird mit 4 kg Nitrit und 25 kg Salzsäure (20° Bé.) nach seiner Auflösung in alkalihaltigem Wasser unter Eiskühlung diazotirt. Nach längerem Rühren wird das Zwischenproduct mit einer Lösung von 20 kg R-Salz (85 proc.) und 40 kg Soda in ca. 400 Litern Wasser vereinigt. Die weitere Ausarbeitung erfolgt nach Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blau.

Beispiel V.

20 kg des durch Abspaltung des Oxalsäurerestes erhaltenen Farbstoffs aus 1 Mol. o-Tolidin, 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, 1 Mol. Phenylenoxaminsäure und 1 Mol. Resorcin von der Formel



werden in ca. 1000 Litern Wasser unter Alkalizusatz gelöst und mit 3 kg Nitrit und 20 kg Salzsäure unter Kühlung diazotirt. Nach längerem Rühren wird die Diazoverbindung mit einer Lösung von 6,3 kg β-Oxynaphtoësäure und 30 kg calcinirter Soda in ca. 400 Litern Wasser vereinigt. Die Aufarbeitung geschieht nach Beispiel I. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett. (Vergl. nachfolgende Tabelle.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure, darin bestehend, dass man die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 86791 erhältlichen Polyazofarbstoffe nach Abspaltung des Oxalsäurerestes diazotirt und mit einem Amin, Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt.

Zusammenstellung.

Abspaltung des Farbstoffs aus:				gekuppelt mit	färbt
Diamine	1. Componente	2. Componente	3. Componente		
Benzidin	Naphthionsäure	Phenylenoxaminsäure	Phenol	Naphthionsäure	rothbraun
"	"	"	Resorcin	Salicylsäure	corinth
o-Tolidin	$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	"	"	β-Oxynaphtoësäure	violett
Dianisidin	"	"	β-Naphtoldisulfosäure R	β-Naphtol	blau
"	"	"	m-Toluylendiamin	m-Toluylendiamin	blau
"	"	"	α-Naphtylamin	β-Naphtoldisulfosäure R	blau

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung nachstehender Amine, Phenole, Amido- und Phenolsulfo- oder carbonsäuren als Componenten:

Phenol
Resorcin
α-Naphtol
β-Naphtol
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure
β-Naphtoldisulfosäure R
β-Naphtoldisulfosäure G
α-Oxynaphtoësäure
β-Oxynaphtoësäure
Salicylsäure
o-Kresotinsäure

Anilin, Toluidin, Xylidin und deren Sulfosäuren
m-Phenylendiamin
m-Toluylendiamin
m-Toluylendiaminsulfosäure
Naphthionsäure.

Nr. 99127. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidobenzylaminen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 3. September 1896.

Es wurde gefunden, dass die aus Amidobenzylaminen herstellbaren primären und secundären basischen Disazofarbstoffe die charakteristische und praktisch wichtige Eigenschaft besitzen, pflanzliche und thierische Faser im sauren Bade gleichmässig anzufärben. Es besitzen also die aus den Amidobenzylaminen zu gewinnenden basischen Disazofarbstoffe dieselbe Eigenschaft, welche auch diejenigen Disazofarbstoffe auszeichnet, in welchen eine Amidoammoniumbase als Componente enthalten ist.

Die neuen Farbstoffe aus den Amidobenzylaminen werden erhalten, indem man deren Diazoderivate auf Monoazofarbstoffe einwirken lässt, oder indem man die Diazoderivate mit einem primären aromatischen

Amin combinirt und den entstehenden Amidoazofarbstoff wiederum diazotirt und auf eine Amido- oder Oxyverbindung einwirken lässt.

Beispielsweise wird die Herstellung einiger der neuen Farbstoffe nachstehend beschrieben; in der auf der folgenden Seite befindlichen Tabelle sind deren Eigenschaften zusammengestellt:

Beispiel I.

195 Thle. p-Amidobenzylammoniumchlorhydrat werden mit 150 Thln. Salzsäure und 69 Thln. Nitrit diazotirt und die Diazolösung zu der mit Natriumacetat versetzten Lösung von 107 Thln. m-Toluidin und 100 Thln. Salzsäure zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wird aufgekocht und mit 150 Thln. Salzsäure und 69 Thln. Nitrit weiter diazotirt. Die erhaltene Lösung lässt man in eine alkalische Lösung von 144 Thln. β-Naphtol einlaufen. Die Lösung wird schliesslich aufgekocht und nach Zusatz von Salzsäure zur Abscheidung des Farbstoffs mit Kochsalz versetzt.

Beispiel II.

387 Thle. Chlorzinkdoppelsalz des p-Amidobenzyldiäthylamins werden mit 150 Thln. concentrirter Salzsäure in Wasser gelöst und mit 69 Thln. Nitrit versetzt. Die Lösung lässt man in eine alkalische Lösung von 215 Thln. Benzolazoresorcin einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen wird aufgekocht und nach Uebersättigen mit Salzsäure der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden.

Beispiel III.

387 Thle. des Chlorzinkdoppelsalzes werden wie im vorstehenden Beispiele diazotirt und mit 143 Thln. α-Naphtylamin in der mit 204 Thln. Natriumacetat und 100 Thln. Salzsäure versetzten Lösung gekuppelt. Nach mehrstündigem Stehen mit 150 Thln. Salzsäure und der entsprechenden Menge Nitrit wieder diazotirt und mit 144 Thln. β-Naphtol in alkalischer Lösung gekuppelt. Der Farbstoff wird wie oben abgeschieden.

Beispiel IV.

178 Thle. o-Amidobenzyldiäthylamin werden mit 350 Thln. Salzsäure und 69 Thln. Nitrit diazotirt, sodann mit m-Toluidin gekuppelt, die Lösung des Amidoazofarbstoffes wird wiederum diazotirt und zu der Lösung von 300 Thln. Soda und 174 Thln. Phenylmethylpyrazolon zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wird aufgekocht, die Lösung mit Salzsäure versetzt und der Farbstoff durch Chlornatrium abgeschieden. (Tabelle umstehend.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidobenzylaminen, indem man diese diazotirt und einwirken lässt
   a) auf Monoazofarbstoffe,

Base	gekuppelt mit	Farbe des Farbstoffpulvers	Lösung in verdünnter H_2SO_4	Lösung in conc. H_2SO_4	Färbung auf Halbwolle
p-Amidobenzylamin	m-Toluidin (+ β-Naphtol)	Grünglänzendbraun	gelbroth	blaugrün	roth
p-Amidobenzyldiäthylamin	Benzolazoresorcin	rostbraun	braunroth	röthlich braun	bräunlichgelb
„	Chrysoidin	braunroth	braunroth	dunkelviolett	bräunlichorange
„	α-Naphtylamin (+ β-Naphtol)	fast schwarz	rothbraune Lösung, wenn heiss; kalt, braune Lösung	tiefgrün	corinthroth
„	α-Naphtylamin (+ Resorcin)	braun, grüner Metallglanz	bräunlichrothe Lösung	grün	kupferbraun
„	Amidokresoläther (+ β-Naphtol)	braun, bronzeglänzend	roth	grün	bordeauxroth
„	m-Toluidin (+ β-Naphtol)	braunroth	rothe Lösung	grünstichig blau	roth
„	α-Naphtylamin (+ m-Phenylendiamin)	schwarzglänzend	bräunlichroth	grün	röthlichbraun
o-Amidobenzyldiäthylamin	Amidokresoläther (+ β-Naphtol)	dunkelviolett	roth	grün	bordeaux
„	m-Toluidin (+ Pyrazolon)	braunroth	gelb	roth	gelb
„	α-Naphtylamin (+ Chrysoidin)	schwarz, grünglänzend	braun	grün	braun

b) auf primäre aromatische Amine (unter Benutzung des Verfahrens der Patente Nr. 70678 und 82626), die hier entstehenden Amidoazofarbstoffe wiederum diazotirt und umsetzt mit kuppelfähigen Amido- oder Oxyverbindungen.

2. Ausführungsform des unter Anspruch 1. geschützten Verfahrens zur Darstellung der Combinationen

p-Amidobenzylamin (diaz.) + m-Toluidin } (diaz.) + β-Naphtol,
p-Amidobenzyldiäthylamin (diaz.) + Benzolazoresorcin,
„ „ + Chrysoidin,
„ „ + α-Naphtylamin } (diaz.) + β-Naphtol,
„ „ + α-Naphtylamin } (diaz.) + Resorcin,
„ „ + Amidokresoläther } (diaz.) + β-Naphtol,

p-Amidobenzyldiäthylamin (diaz.) + m-Toluidin } (diaz.) + β-Naphtol,
" " + α-Naphtylamin } (diaz.) + m-Phenylendiamin,
o-Amidobenzyldiäthylamin (diaz.) + Amidokresoläther } (diaz.) + β-Naphtol,
" " + m-Toluidin } (diaz.) + m-Phenylmethylpyrazolon,
" " + α-Naphtylamin } (diaz.) + Chrysoidin.

Nr. 99164. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Wollfarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 2. November 1893.

Die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure wird durch Behandeln mit starker rauchender Schwefelsäure bei relativ niederer Temperatur in eine Trisulfosäure umgewandelt, die durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren in eine α-Naphtylamintrisulfosäure übergeht. Wird diese mit Alkalien bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen, so entsteht die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure. Die Constitution derselben ist dadurch bestimmt, dass die Naphtalintrisulfosäure glatt in das Sulfonylchlorid vom Schmelzpunkt 149° und in das γ-Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 103° übergeführt und dass aus der Naphtylamintrisulfosäure eine Naphtsultondisulfosäure erhalten werden kann. Andererseits giebt die Amidonaphtoldisulfosäure durch Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren auf höhere Temperatur eine Dioxynaphtalindisulfosäure, welche durch ihre Reactionen als ein Derivat des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins charakterisirt ist.

Durch Combination der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure mit Diazoverbindungen lassen sich zwei Reihen von Azofarbstoffen darstellen, je nachdem man in alkalischer oder schwach saurer Lösung combinirt. Auch hat die Amidonaphtoldisulfosäure die Eigenschaft, sich mit 2 Mol. Diazoverbindung zu vereinigen. Es wurde nun gefunden, dass die in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Diazoverbindung dargestellten Farbstoffe besonders werthvoll sind. Gegenüber den analogen Producten mit der Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 62368) zeigen die vorliegenden Farbstoffe Vortheile, die vornehmlich in einer besseren Alkalischicht, bedeutenderen Farbstärke und grösseren Beständigkeit gegen die Einwirkung des Lichtes bestehen. Sie liefern ferner lebhaftere, gelbere Nuancen und eignen sich in Verbindung mit anderen Säurefarbstoffen sehr gut zur Herstellung sogenannter Modetöne. Die Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotiren, dann mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren combiniren oder auch

durch Behandeln mit Alkalien oder Oxydationsmitteln in geeigneter Weise verändern.

Beispiel: Die aus 9,3 kg dargestellte Diazolösung wird in die kalte alkalische Lösung von 38 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure gegossen. Der Farbstoff wird warm ausgesalzen. Er färbt Wolle blaustichig roth.

Die analog dargestellten Farbstoffe aus der Diazoverbindung

von	mit	färben Wolle
Xylidin	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure	blauroth
p-Toluidin	"	roth
Sulfanilsäure	"	roth
α-Naphtylamin	"	rothviolett
Naphthionsäure	"	blaues Heliotrop
α_1-Naphtylamindisulfosäure III (Pat. Nr. 41957)	"	blaues Heliotrop
Amidoazobenzol	"	braunes marron
Amidoazobenzolsulfosäure	"	braunes marron
p-Nitranilin	"	marron
Acet-p-phenylendiamin	"	bordeaux
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure	"	violett

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, α-Naphtylamindisulfosäure III, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfosäure, p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure auf alkalische Lösungen der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure einwirken lässt.

Nr. 99227. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe mit Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 10. November 1894.

Die Eigenschaft der Azoderivate der Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, auf Wolle relativ sehr blaustichige Färbungen zu liefern, die gegen Wäsche und Licht ausserordentlich beständig sind, lässt sich zur Erzeugung werthvoller Farbstoffe der Naphtolschwarzgruppe verwerthen. Die diazotirten Producte aus Diazosulfosäuren oder Diazocarbonsäuren und α-Naphtylamin lassen sich mit Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren zu sehr echten, schwarzfärbenden Azokörpern combiniren, die durch den prachtvoll blauen Schein der Färbungen und ihr Egalisirungsvermögen den bekannten analogen Combinationen gegenüber wesentliche Vortheile bieten.

Beispiele:

I. 30,3 kg α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden diazotirt und mit 14,3 kg α-Naphtylamin in salzsaurer Lösung verbunden. Hierauf werden 7 kg Nitrit zugegeben und die braungefärbte Diazoazodisulfosäure mit Kochsalz vollständig abgeschieden. Dieselbe wird abfiltrirt und in die sodaalkalische Lösung von 34 kg Perichlornaphtoldisulfosäure eingetragen. Der Farbstoff, der sich hierbei bildet, ist leicht löslich. Er färbt Wolle blauschwarz.

Oder II. 18,7 kg o-Toluidinsulfosäure werden diazotirt und mit 14,3 kg α-Naphtylamin verbunden. Dann wird mit Hülfe von 7 kg Nitrit weiter diazotirt. Die abgeschiedene, gelb gefärbte Diazoazoverbindung wird abfiltrirt und in eine sodaalkalische Lösung von 34 kg Perichlornaphtoldisulfosäure gebracht. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er färbt Wolle schwarz.

Oder III. 15,3 kg Amidosalicylsäure werden diazotirt und mit 14,3 kg α-Naphtylamin verbunden. Die durch Weiterdiazotirung dieser Combination erhältliche Diazoazoverbindung wird in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 34 kg Perichlornaphtoldisulfosäure eingetragen. Der resultirende Farbstoff färbt Wolle blauschwarz.

Bei Anwendung anderer Diazokörper erhält man Farbstoffe von folgenden Nuancen:

Combination aus:	färbt Wolle
Sulfanilsäure-α-Naphtylamin-Perichlornaphtoldisulfosäure	schwarz
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	blauschwarz
α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure	schwarzblau
Amidosulfosalicylsäure	blauschwarz

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure mit den Diazoderivaten derjenigen Körper combinirt wird, die durch Vereinigung von Diazosulfosäuren oder Diazocarbonsäuren mit α-Naphtylamin entstehen.
2. Die Ausführungsform des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Diazoderivate von Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, Amidosalicylsäure, Amidosulfosalicylsäure mit α-Naphtylamin combinirt und die Producte nach weiterer Diazotirung mit Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure gekuppelt werden, soweit Amidosalicylsäure oder Amidosulfosalicylsäure in Anwendung kommen, unter Benutzung der durch die Patente Nr. 51504 und 60440 geschützten Verfahren.

Nr. 99338. Cl. 8. **Verfahren zur Erzeugung von Orangenuancen auf der Faser mit β-Naphtol und der Diazoverbindung des m-Nitro-p-phenetidins.**

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 20. Juli 1897.

Zur Herstellung von Orangenuancen durch Kuppelung von Diazoverbindungen mit β-Naphtol auf der Faser benutzte man bisher m-Nitraniline oder Nitrotoluidine, welche jedoch alle den Nachtheil haben, dass die damit erzeugten Farben stark abreiben und dass der Farbstoff beim Liegen absublimirt und dadurch die benachbarten Theile des Gewebes einfärbt. Diese beiden Nachtheile hinderten eine ausgedehntere Verwendung der Farbe.

Wir haben nun gefunden, dass man mit Hülfe der Diazoverbindung des m-Nitro-p-phenetidins auf β-Naphtol ein Orange erzielt, welches ausgezeichnete Reibechtheit besitzt, nicht absublimirt und in den übrigen Echtheitseigenschaften den aus den oben genannten Körpern erzielten Nuancen mindestens gleichkommt.

Beispiel: Die in gewöhnlicher Weise mit β-Naphtol präparirte Waare wird mit folgender Farbe bedruckt, getrocknet und geseift:

150 g β-Naphtol,
220 ccm Natronlauge 22° Bé.,
500 g Traganthschleim 60 : 1000.

10 Liter.

Druckfarbe.

5000 g Traganthschleim 60 : 1000,
5000 ccm Diazolösung,
400 g krystallisirtes essigsaures Natron.

Diazolösung:

230 g m-Nitro-p-phenetidinsulfat in
100 g Schwefelsäure von 65° Bé. und
2 Litern Wasser heiss lösen, unter Rühren abkühlen bis 20° C. und langsam zufügen
75 g Natriumnitrit, gelöst in
200 ccm Wasser.

Dann auf 5 Liter einstellen.

Die Herstellung des m-Nitrophenetidins geschieht in der Weise, dass man Acetyl-p-phenetidin in Schwefelsäure löst und mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt und sodann das erhaltene m-Nitroacetyl-p-phenetidin verseift.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung reibechter, nicht sublimirender Orangenuancen auf der Faser, darin bestehend, dass man

auf die mit β-Naphtolnatrium behandelte Faser die Diazoverbindung des m-Nitro-p-phenetidins einwirken lässt.

Nr. 99381. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung wasch- und lichtechter Azofarbstoffe aus β-Diketonen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 2. Juli 1897.

Es ist bekannt, dass Diazobenzol auf Acetessigester unter Bildung von Benzolazoacetessigester (vergl. V. Meyer, Ber. **10**, 2075) auf Malonsäureessigester unter Bildung von Benzolazomalonsäure (vergl. R. Meyer, Ber. **21**, 118; **24**, 1241) reagirt.

Diese und einige analog gebildete sogenannte gemischte Azokörper waren mehrfach Gegenstand der wissenschaftlichen und theoretischen Erörterungen. Es kommen in allen Fällen, welche durch die Literatur bekannt wurden, als Diazoverbindungen nur Diazobenzol und Diazotoluol, in einer Notiz von P. Gries, Ber. **18**, 960, auch die Diazoverbindung von m-Amidobenzoësäure zur Anwendung.

Für die Darstellung von Farbstoffen wurde bisher die Fähigkeit aliphatischer Körper, mit Diazoverbindungen Azokörper zu bilden, nicht benutzt. Die genannten, durch die Literatur bekannt gewordenen Verbindungen sind meist unlöslich und zeigen nicht die geringste Verwandtschaft zur Faser. Im Allgemeinen liefern diazotirte Amidosulfosäuren mit den in Betracht kommenden Diketonen wohl lösliche Azoverbindungen oder Hydrazone, die aber meist nicht färben oder als Farbstoffe unbrauchbar sind.

Es ist nun gefunden worden, dass abweichend davon sehr schöne und brauchbare, meist stark grünstichig gelbe Farbstoffe erhalten werden, wenn solche Derivate des einfachen β-Ketonaldehyd $CH_3.CO.CH_2.CO.H$, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder die Anilidgruppe ersetzt ist, und welche unter dem Namen β-Diketone zusammengefasst werden können, mit den Tetrazoverbindungen von sulfurirten Diamidodiphenylabkömmlingen in Reaction gebracht werden.

Die Darstellung weicht von der für einfache Tetrazoverbindungen gebräuchlichen nicht ab. Die Diketone werden vor der Kuppelung mit 1 Mol. NaOH in Lösung gebracht oder aber einfach für sich oder mit wenig Alkohol gelöst, mit Soda- oder Natriumacetatlösung kräftig verrührt.

Als Beispiele für die Darstellung dienen folgende:

Beispiel I.

28,6 kg benzidinmonosulfosaures Natrium werden in ca. 500 Litern H_2O gelöst, mit 60 kg HCl von 19° Bé. versetzt und in der Kälte mit 14 kg $NaNO_2$ in bekannter Weise tetrazotirt.

Die Lösung der Tetrazosulfosäure lässt man unter starkem Rühren in eine Lösung von 21 kg Acetylaceton in 24 kg NaOH von 40° Bé. und 500 Litern H_2O, welcher so viel Soda oder Natriumacetat zugesetzt wurde, als für Neutralisation der überschüssigen HCl und für die Bildung von Natriumsalz nöthig ist, einlaufen. Der sich bildende Farbstoff geht zunächst mit hellgelber Farbe in Lösung und scheidet sich dann zum Theil krystallinisch ab. Durch Zusatz von NaCl wird völlige Abscheidung bewirkt.

Beispiel II.

38,8 kg benzidindisulfosaures Natrium werden zusammen mit 14 kg $NaNO_2$ in ca. 500 Litern H_2O gelöst und die Lösung bei circa 10 bis 20° in 70 kg HCl von 19° Bé. einlaufen gelassen. Die Tetrazodisulfosäure scheidet sich als rosa gefärbter Niederschlag ab.

Die erhaltene Suspension der Tetrazodisulfosäure lässt man unter Rühren in eine Lösung von 26 kg Acetessigester in 24 kg NaOH von 40° Bé. und 500 Litern H_2O, welcher so viel Soda oder Natriumacetat zugesetzt ist, als für Neutralisation der überschüssigen HCl und Bildung des Natriumsalzes erforderlich ist, einlaufen. Der sich sofort bildende Farbstoff geht mit citronengelber Farbe in Lösung und wird mit NaCl in Form von hellgelben Flocken abgeschieden.

Beispiel III.

Zu einer aus 30 kg äthoxybenzidinsulfosaurem Natrium wie im Beispiel I erhaltenen Tetrazolösung wird unter gutem Rühren eine Lösung von 33 kg Benzylaceton in wenig Alkohol zugegeben und die trübe Mischung sodann mit der zur Neutralisation der überschüssigen HCl nöthigen Menge CH_3COONa versetzt. Es bildet sich ein dicker, gelber Farbbrei. Durch Erwärmen und Zusatz von wenig NaCl nimmt der Niederschlag krystallinische Beschaffenheit an.

Beispiel IV.

45 kg benzidinsulfondisulfosaures Natrium werden in gleicher Weise wie Benzidindisulfosäure im Beispiel II tetrazotirt. Die erhaltene Suspension des Tetrazokörpers wird unter Rühren eingegossen in eine Lösung von 36 kg Acetessiganilid (oder 38,5 kg -toluid) in 24 kg NaOH von 40° Bé. und 500 Litern H_2O, der, wie in den vorstehenden Beispielen, die zur Neutralisation nöthige Menge Soda oder CH_3COONa zugesetzt ist. So bildet sich sofort ein gelber Farbbrei. Durch Erwärmen wird der Farbstoff krystallinisch und kann leicht abfiltrirt werden.

Die Farbstoffe sind im Allgemeinen hellgelb bis orange gefärbte Pulver. Sie lösen sich alle leicht in heissem H_2O. Verschieden ist ihre Löslichkeit in kaltem H_2O. Die wässerige Lösung ist bei allen reingelb, erscheint jedoch wenig intensiv gefärbt. Die Farbe ihrer wässerigen Lösung wird durch Zusatz von Soda oder Mineralsäuren

nicht verändert. Weitere Eigenschaften der einzelnen Körper sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Die Farbstoffe färben alle in saurer Lösung Wolle gelb mit grünstichiger Nuance an. Die Derivate der Benzidinmonosulfosäure und der Benzidinsulfondisulfosäure zeigen Verwandtschaft zur ungebeizten vegetabilischen Faser.

	Aussehen des festen Farbstoffs	Wässerige Lösung	Auf Zusatz von NH_3	Auf Zusatz von NaOH	Lösung in concentr. H_2SO_4	Dieselbe auf Zusatz von Wasser	Lösung in conc. H_2SO_4 gelinde erwärmt
			Benzidin-o-monosulfosäure (tetrazot.) + 2 Mol.				
Acetessig-ester	bräunlich-gelb	sehr leicht löslich, grünlich-gelb	unverändert	bräunlich	olivgelb	grünlich-gelbe Flocken	unverändert
Acetessig-anilid	orange-gelb	sehr schwer löslich, hellgelb	—	röthlich	orange-roth	grünlich-gelber Niederschlag	kirsch-roth
Acetessig-o-toluid	desgl.	schwer löslich, reingelb	—	—	orange	—	braun-roth
Acetessig-p-toluid	gelb	desgl.	—	—	orange	—	desgl.
Acetylaceton	bräunlich-gelb	leicht löslich, grünlich-gelb	—	gelb	gelb	gelbe Flocken	unverändert
Benzoyl-aceton	roth-orange	leicht löslich, grünlich-gelb	—	gelb	orange-gelb	grünlich-gelbe Ausscheidung	desgl.
			Benzidin-disulfosäure (tetrazot.) + 2 Mol.				
Acetessig-ester	orange	leicht löslich, grünlich-gelb	unverändert	orange	grüngelb	grünlich-gelbe Ausscheidung	unverändert
Acetessig-anilid	orange	schwer löslich, grünlich-gelb	—	gelb	orange-gelb	desgl.	braun
Acetessig-o-toluid	gelb	—	—	—	—	olivgelbe Ausscheidung	dunkel-roth
Acetessig-p-toluid	gelb	—	—	—	—	olivgrüne Ausscheidung	blauroth
Acetylaceton	ziegelroth	leicht löslich, gelb	—	ziegelroth	gelb	orange-gelbe Ausscheidung	unverändert
Benzoyl-aceton	bräunlich-gelb	leicht löslich, grünlich-gelb	—	orange	orange-roth	gelbe Ausscheidung	—

	Aussehen des festen Farbstoffs	Wässerige Lösung	Auf Zusatz von NH_3	Auf Zusatz von NaOH	Lösung in concentr. H_2SO_4	Dieselbe auf Zusatz von Wasser	Lösung in conc. H_2SO_4 gelinde erwärmt
			Benzidin-sulfondisulfosäure (tetrazot.) + 2 Mol.				
Acetessig-ester	bräunlich-gelb	leicht löslich, grünlich-gelb	orange-gelb	braunroth	grüngelb	grüngelbe Lösung	unverändert
Acetessig-anilid	desgl.	schwer löslich, gelb	gelb	orange	gelb	gelbe Flocken	rothbraun
Acetessig-o-toluid	desgl.	—	—	—	—	desgl.	roth
Acetessig-p-toluid	desgl.	—	—	—	—	—	bläulich-roth
Acetylaceton	desgl.	leicht löslich, gelb	orange	orange-roth	orange-gelb	gelbe Lösung	unverändert
Benzoyl-aceton	roth-orange	—	—	—	desgl.	grünlich-gelbe Lösung	—
			Aethoxybenzidinsulfosäure (tetrazot.) + 2 Mol.				
Acetessig-ester	orange	leicht löslich, grünlich-gelb	unverändert	orange-gelb	grüngelb	hellgelbe Trübung	orange-gelb
Acetessig-anilid	bräunlich-gelb	schwer löslich, gelb	—	gelb	bräunlich-gelb	grün-gelbe Flocken	braun
Acetessig-o-toluid	gelb	sehr schwer löslich	—	—	goldgelb	desgl.	braun
Acetessig-p-toluid	orange	—	—	—	bräunlich-gelb	desgl.	bräunlich-dunkel-roth
Acetylaceton	orange	leicht löslich, grünlich-gelb	—	orange-gelb	grünlich-gelb	grünlich-gelbe Flocken	bräunlich-gelb
Benzoyl-aceton	gelb	leicht löslich, gelb	—	—	—	grünlich-gelbe Trübung	desgl.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gelber, waschechter Farbstoffe, darin bestehend, dass man solche Derivate des β-Ketonaldehyds, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder die Anilidgruppe ersetzt ist, als Natriumverbindung in Lösung oder in freiem Zustande in wässeriger Suspension mit den Tetrazoverbindungen der Sulfosäuren von Diamidodiphenylderivaten in Reaction bringt.

2. Die speciellen Ausführungen des unter 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung der Tetrazoverbindungen von Benzidin-o-monosulfosäure, Benzidin-o-disulfosäure, Aethoxybenzidin-

sulfosäure einerseits und von Acetessigester, Acetessiganilid (-o- und und p-toluid), Acetylaceton, Benzoylaceton andererseits.

Nr. 99468. Cl. 8. Verfahren zur Herstellung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser durch Kuppelung von $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol oder $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin und ihren Sulfosäuren mit den Tetrazoverbindungen von Paradiaminen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 9. September 1897.

Nachdem das p-Nitranilinroth und das Eisbordeaux allgemein Anklang und ausgedehnte Verwendung gefunden hat, hat sich auch Bedürfniss nach einem gleichwerthigen Eisschwarz geltend gemacht.

Es ist uns nun gelungen, ein solches Schwarz zu erhalten, indem wir Tetrazodiphenyl und dessen Analoge auf der Faser mit $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol oder $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin bezw. deren Sulfosäuren kuppeln. Dass dabei ein reines Schwarz entsteht, ist um so auffallender, als bekanntlich die bisher durch Kuppeln der genannten Componenten erhaltenen Producte lösliche violette Farben darstellen.

Diese auffallende Erscheinung lässt sich am einfachsten durch die Annahme erklären, dass bei der von uns gewählten Operationsweise die Componenten im Verhältniss gleicher Molecüle in Reaction treten, während die erwähnten violetten Farbstoffe auf 1 Mol. Tetrazoverbindung 2 Mol. der anderen Componenten enthalten.

Folgendes Beispiel mag die Verwendung der neuen Erfindung für Druckzwecke veranschaulischen:

48 g Benzidin, 310 g Eis in kleinen Stücken und 90 g Wasser werden gemischt, hierzu setzt man 131 g Salzsäure von 21° Bé. und lässt hierauf langsam 327 g Nitritlösung (145 g auf 1 Liter Wasser) hinzufliessen.

Von der erhaltenen Lösung giebt man 370 g zu einer Mischung von 548 g Traganthschleim (100:1000) und 82 g essigsaurem Natrium und druckt die so erhaltene Paste auf Baumwollstoff, welcher mit einer Lösung von 15 g $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure, 15 ccm Natronlauge 36° Bé, 300 g Wasser, 50 g Türkischrothöl und 620 g Wasser geflatscht wurde.

Man erhält so ein tiefes, reines Schwarz, welches säure- und alkaliecht ist und der Wäsche und dem Lichte sehr gut widersteht.

Durch Zusatz gewisser Metallsalze kann die Nuance verändert werden; so erhält man durch Beimengung von essigsaurem Chrom zu obiger Druckpaste ein grünliches Schwarz, durch Zusatz von Kupfersulfat ein röthliches Schwarz. An Stelle von Benzidin können andere Diamine verwendet werden: statt der Dioxynaphtalindisulfosäure auch das nicht sulfirte $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin oder $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol oder dessen β_3- oder β_4-Sulfosäure.

Soll unsere neue Erfindung für Färbereizwecke Verwendung finden, so wird z. B. Baumwolle mit einer alkalischen Lösung von $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalinsulfosäure imprägnirt, dann bei mässiger Temperatur getrocknet und hierauf durch eine mit essigsaurem Natrium versetzte Tetrazodiphenyllösung gezogen, wobei eine tiefschwarze, echte Ausfärbung erzielt wird.

Zu dem Verfahren des Patentes Nr. 82774 steht das neue Verfahren in keiner Beziehung. Bei dem genannten Verfahren wird allerdings eine $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalinsulfosäure verwendet, aber nur zur Darstellung primärer Diazofarbstoffe durch Einwirkung zweier Molecüle einer Diazoverbindung auf 1 Mol. dieser Säure. Die so erhaltenen Farbstoffe sind nur zum Färben von Wolle geeignet. Versucht man dieselbe auf der Baumwollfaser darzustellen, so erhält man nur braune, nicht waschechte Färbungen, während nach unserem neuen Verfahren ein waschechtes Schwarz erzielt wird.

Ebenso wenig steht das neue Verfahren in Beziehung zu demjenigen des Patentes Nr. 86848. In diesem Patente wird die Thatsache, dass $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol die Fähigkeit besitzt, mit 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin zu kuppeln, zur Erzeugung schwarzer Färbungen auf der Faser benutzt. Wendet man das gleiche Verfahren auf das von uns benutzte $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol bezw. dessen Sulfosäuren an, so erhält man nur unansehnliche braune Nuancen. Erst bei Verwendung der Tetrazoverbindungen der p-Diamine erzielt man, wie wir gefunden haben, mit Hülfe des $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtols und seiner Sulfosäuren ein tiefes waschechtes Schwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung schwarzer Färbungen, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen der Paradiamine auf die mit $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol oder $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin bezw. deren Sulfosäuren imprägnirte Faser mit oder ohne Zusatz von Metallsalzen auffärbt oder aufdruckt.

Nr. 99501. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen mittelst β_1-Aethylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Mühlheim a. R.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 95624 vom 6. März 1892.

Erstes Zusatzpatent Nr. 98842.

Vom 13. März 1896.

Im Hauptpatente Nr. 95624 wurde angegeben, dass sich violette Baumwolle substantiv färbende Farbstoffe von hohem technischen Werth gewinnen lassen, wenn man aromatische Amine, welche an sich nicht zur Darstellung direct färbender Baumwollfarbstoffe geeignet

sind, mit α-Naphtylamin und hierauf mit $\beta_1\alpha_3$-Aethylamidonaphtol-β_4-sulfosäure kuppelt.

Farbstoffe von gleichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man das in Mittelstellung benutzte α-Naphtylamin durch dessen β_3- oder β_4-Monosulfosäure ersetzt. Das Verfahren bleibt im Uebrigen dasselbe wie das des Hauptpatentes.

Beispiel: Der aus Naphthionsäure und Cleve'scher Säure erhaltene Amidoazokörper wird in bekannter Weise diazotirt und hierauf zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung der molecularen Menge Aethylamidonaphtolsulfosäure gefügt. Aus der erhaltenen schön violetten Lösung wird der Farbstoff durch Aussalzen gewonnen. Er färbt Baumwolle ohne Beize kräftig in schön violetter Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung violetter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man das bei dem Verfahren des Hauptpatentes in Mittelstellung benutzte α-Naphtylamin durch α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure oder gemäss Patent Nr. 83572 durch die α-Naphtylamin-β_3-sulfosäure ersetzt.

Nr. 99574. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom. 17. September 1897.

Durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenosafranins und seiner Homologen auf die aromatischen Basen der Anilin-Naphtylaminreihe erhielten Beyer und Kegel (Monit. scient. 1896, S. 984 und 985) Farbstoffe, welche jedoch hervorragende tinctorielle Eigenschaften nicht besassen und darum eine praktische Verwerthung niemals gefunden haben.

Derselbe Gegenstand wurde neuerdings wieder aufgenommen in dem französischen Patent Nr. 265438 der „Manufacture Lyonnaise de matières colorantes à Lyon (Rhône)“. In diesem Patent wird ein Verfahren beschrieben, welches durch Einwirkung der diazotirten Safranine auf die alkylirten Basen der Anilinreihe bei Abwesenheit von Mineralsäuren zu brauchbaren Farbstoffen führt.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Anwendung von Diazoverbindungen der asymmetrisch dialkylirten Safranine (welche letztere in der oben genannten Publication von Beyer und Kegel nicht vorgesehen waren) einerseits und β-Naphtylamin andererseits zu blauen bis blaugrünen Farbstoffen gelangt, welche diejenigen des erwähnten französischen Patentes an Waschechtheit bedeutend übertreffen. Dabei ist man überdies nicht genöthigt, die Farbstoffe in Gegenwart von kostspieligen organischen Säuren, wie es das erwähnte Patent vorschreibt, darzustellen; sie entstehen vielmehr leicht und glatt in Gegenwart der wohlfeilen Mineralsäuren.

In vorliegendem Falle ist die Anwendung von organischen Säuren sogar ausgeschlossen, da hierbei andere vollkommen werthvolle Farbstoffe entstehen. Da hierbei endlich auch die theuren alkylirten Basen des französischen Patentes durch das billige β-Naphtylamin ersetzt werden, so bedeutet vorliegendes Verfahren einen technischen Fortschritt in mehr denn einer Beziehung. Zur Darstellung der Farbstoffe verfährt man z. B. in folgender Weise:

8 kg Diäthylphenosafranin (erhalten durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Amidoäthylanilin + 2 Mol. Anilin in bekannter Weise) werden in 500 Litern Wasser gelöst und mit 8 kg Salzsäure (33 proc.) und 1,4 kg Nitrit diazotirt; die blaue Diazolösung lässt man einfliessen in eine Lösung von 2,8 kg β-Naphtylamin in 2,3 kg Salzsäure (33 proc.) und 250 Liter Wasser. Nach einigen Stunden wird der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der neue Farbstoff färbt sowohl ungebeizte als auch mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle blaugrün.

Eine Reihe ähnlicher Farbstoffe erhält man, wenn man in obigem Beispiel das as-Diäthylphenosafranin ersetzt durch as-Dimethylphenosafranin, sowie durch die Homologen der beiden genannten Safranine, insbesondere durch die folgenden:

as-Dimethyltolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 2 Mol. o-Toluidin,

as-Diäthyltolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 2 Mol. o-Toluidin,

as-Dimethylphenotolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin, oder
1 Mol. p-Amidomethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin, oder
1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin,

as-Diäthylphenotolusafranin aus 1 Mol. o-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin, oder
1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin, oder
1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin oder Gemenge derselben.

Die so gewonnenen Farbstoffe unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wenig; sie stellen bronzeglänzende Pulver dar, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, mit blauer bis grünblauer Farbe.

Auf Zusatz von Alkalien wird die Farbe der Lösungen etwas rothstichiger. Behandelt man die wässerigen Lösungen mit Zinkstaub bei gelinder Wärme, so schlägt die blaue Farbe zuerst in violettroth um, worauf bald vollständige Entfärbung eintritt; die von Zinkstaub abfiltrirte farblose Lösung färbt sich an der Luft wieder violettroth.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die neuen Farbstoffe mit gelbgrüner Farbe.

Mit 10 proc. Essigsäure auf tannirten Cattun gefärbt, erzeugen die Farbstoffe folgende Nuancen:

Farbstoff aus	Nuance
diazot. as-Dimethylphenosafranin + β-Naphtylamin . .	grünblau
„ as-Diäthylphenosafranin + β-Naphtylamin . . .	blau
„ as-Dimethyltolusafranin + β-Naphtylamin . . .	graublau
„ as-Diäthyltolusafranin + β-Naphtylamin	grün
„ as-Dimethylphenotolusafranin + β-Naphtylamin .	blaugrau
„ as-Diäthylphenotolusafranin + β-Naphtylamin .	blau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, blauer bis blaugrüner Farbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der as-Dialkylsafranine einwirken lässt auf die moleculare Menge von β-Naphtylamin.
2. Die besondere Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung der folgenden as-Dialkylsafranine:

as-Dimethylphenosafranin
as-Diäthylphenosafranin
as-Dimethyltolusafranin
as-Diäthyltolusafranin
as-Dimethylphenotolusafranin
as-Diäthylphenotolusafranin

oder Gemenge derselben.

Nr. 99575. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber, direct färbender Baumwollfarbstoffe.

Farbwerke Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Mühlheim a. M.

Vom 6. März 1897.

Im Jahre 1883 hat Walter (Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse 1887, S. 99) gezeigt, dass beim Erhitzen von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge Condensationsproducte entstehen, welche ungebeizte Baumwolle orangegelb färben und sehr lichtecht sind. Diese Farbstoffe sind im Handel unter dem Namen Sonnengelb, Curcumin S, Directgelb G etc. bekannt. Grosse Analogie mit diesen Substanzen, besonders in der Lichtechtheit und ausserordentlichen Oxydirbarkeit ihrer Leukoverbindungen zeigt sich bei den gelben Farbstoffen, welche als Oxyphenin, Chloramingelb etc. bekannt sind, und welche durch die Einwirkung alkalischer Oxydationsmittel auf Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin erhalten werden.

Es war daher anzunehmen, dass eine ähnliche Constitution beiden Reihen von Farbstoffen zugeschrieben werden müsse, und das Vorhandensein einer dazwischenliegenden Classe von Farbstoffen, die sich von der p-Nitrotoluolsulfosäure einerseits und von Dehydrothioverbindungen andererseits ableiten, war wahrscheinlich.

Es ist nun gelungen, solche Producte zu erhalten, indem eine Mischung von p-Nitrotoluolsulfosäure und eine Dehydrothiosulfosäure mit schwacher Natronlauge oder Kalilauge erwärmt wurde. Diese neuen so erhaltenen Verbindungen sind sehr werthvolle Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in orangegelben Nuancen färben und sich durch grosse Chlor-, Alkali- und Säureechtheit auszeichnen.

Als Dehydrothioverbindungen können Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Dehydrothioxylidinsulfosäure, Dehydrothiopseudocumidinsäure, Primulin, Xylidinprimulin und analoge Körper verwendet werden.

Beispiel I.

14 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natrium (85 proc.) und 8,5 kg dehydrothio-p-toluidinsulfosaures Natrium werden in 50 Litern Wasser gelöst und mit 2 Litern Natronlauge (24 proc. NaOH) drei bis vier Stunden hindurch auf 90 bis 100° erwärmt. Der Farbstoff scheidet sich aus der heissen Lösung als ein rothorangefarbiger Niederschlag ab, welcher filtrirt und getrocknet wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle in schön orangegelber Farbe und ist besonders chlor-, säure- und alkaliecht. Das Filtrat enthält etwas Curcumin, welches als Nebenproduct entsteht. Der neue Farbstoff ist weniger in Wasser löslich als Curcumin und ist aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von etwas Kochsalz vollkommen fällbar, ebenso wird er mit wenig verdünnter Salzsäure aus einer wässerigen Lösung als rothbrauner Niederschlag gefällt, während Curcumin mit verdünnter Salzsäure nicht ausfällt.

Der neue Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlichrother bis violetter Farbe. Er zeigt ein von Curcumin verschiedenes Verhalten gegen eine Lösung von saurem schwefligsauren Natron, er löst sich darin fast vollkommen unter Bildung einer leicht löslichen Verbindung, während Curcumin sich kaum löst und keine Verbindung giebt.

Beispiel II.

14 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natrium (85 proc.) und 82 kg Primulin (Handelsproduct) werden in 250 Litern Wasser gelöst und mit 5 Litern Natronlauge (30 proc.) ungefähr 24 bis 36 Stunden hindurch auf 90 bis 100° erwärmt. Der Farbstoff scheidet sich aus der heissen Lösung als ein ziegelrother Niederschlag ab, welcher filtrirt und getrocknet wird. Der neue Farbstoff bildet ein rothbraunes Pulver, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlichrother und im Wasser mit orangegelber Farbe; er färbt ungebeizte Baumwolle orangegelb

und wird aus seiner wässerigen Lösung durch wenig verdünnte Salzsäure als ein rothbrauner Niederschlag gefällt.

Beispiel III.

14 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natrium (85 proc.) und 9,25 kg dehydrothioxylidinsulfosaures Natrium werden in 100 Litern Wasser gelöst und mit 4 Litern Natronlauge (30 proc. $NaOH$) so lange auf 90 bis 100° C. erwärmt, bis die Menge des ausfallenden Farbstoffes nicht mehr zunimmt (ca. 36 bis 48 Stunden). Der Farbstoff wird dann abfiltrirt und getrocknet; er bildet ein ziegelrothes Pulver, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, färbt ungebeizte Baumwolle orangegelb; seine wässerige Lösung giebt mit verdünnter Salzsäure einen braunen, gallertartigen Niederschlag.

Beispiel IV.

14 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natrium (85 proc.) und 18,5 kg Xylidinprimulin (Na-Salz) werden in 200 Litern Wasser gelöst und mit 16 Litern Natronlauge (30 proc. $NaOH$) ungefähr 48 Stunden hindurch auf 90 bis 100° C. erwärmt. Der Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt, filtrirt und getrocknet. Er löst sich leicht in Wasser und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Salzsäure als ein rothbrauner Niederschlag gefällt. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle orangegelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer direct färbender Baumwollfarbstoffe durch Condensation von p-Nitrotoluolsulfosäure, Primulinsulfosäure mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Dehydrothioxylidinsulfosäure, Xylidinprimulinsulfosäure, Dehydrothiopseudocumidinsulfosäure oder analogen Derivaten in Gegenwart von Kali- oder Natronlauge.

Nr. 99755. Cl. 8. Verfahren zum Färben von Halbwolle mit basischen Azofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 93499 vom 15. Juni 1896.

Vom 8. November 1896.

Im Hauptpatent ist ein neues Verfahren beschrieben, um die Wolle und Baumwolle in Halbwolle in einem sauren Bade mit basischen Polyazofarbstoffen, welche als eine Componente eine aromatische Amidoammoniumbase enthalten, gleichzeitig zu färben.

In der weiteren Verfolgung unserer Untersuchungen haben wir nun gefunden, dass man die basischen Disazofarbstoffe, welche durch Einwirkung von diazotirten Amidoazokörpern auf aromatische Oxyammoniumbasen, z. B. 2-7-Oxynaphtalintrimethylammonium entstehen, in der gleichen Weise wie nach dem Hauptpatent zum Färben von Halbwolle technisch verwerthen kann. Einzelne Farbstoffe, welche

diese Componente enthalten, beanspruchen sogar erhöhte Beachtung, da sie die Baumwolle in der Halbwolle noch stärker als die Wolle anfärben, deshalb eine wünschenswerthe werthvolle Ergänzung des Verfahrens bilden, da für manche Artikel der Halbwollindustrie die Forderung gestellt wird, dass die Baumwolle tiefer gefärbt erscheint als die Wolle.

Wir erläutern das Verfahren an folgendem Beispiele:

Roth auf 20 kg = 3 Stück Orleans von je 100 m.

Das Farbbad wird mit 300 g Halbwollroth MT (Disazofarbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, m-Toluidin und β-Naphtol), 300 g des Disazofarbstoffes aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, m-Toluidin und 2-7-Oxynaphtalintrimethylammonium, 2 kg Glaubersalz und 400 g Schwefelsäure von 66° Bé. bestellt.

Man geht mit der vorappretirten und gut genetzten Waare bei 50° C. ein, treibt in etwa einer halben Stunde zum Kochen und kocht eine Stunde lang. Hierauf werden die Stücke herausgedreht, gespült, geschleudert, leicht geleimt, getrocknet und gepresst. Die Baumwollkette erscheint, wie es bei dieser Waare verlangt wird, etwas voller als der Wollschuss.

Die Farbstoffe, auf deren Anwendung zum Färben von Halbwolle im sauren Bade sich das Patent bezieht, sind dieselben Producte, auf deren Darstellung sich unser Patent Nr. 97244 bezieht.

Patentanspruch: Als besondere Ausführungsform des im Hauptpatent gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung solcher basischer Disazofarbstoffe, die durch Einwirkung diazotirter Amidoazokörper auf 2-7-Oxynaphtalintrialkylammonium entstehen.

Nr. 100233. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Diamidohydrazobenzol.

A. Wülflaix.

Vom 4. Januar 1898.

Der von Faarhaus (Ann. d. Chem. **135**, 164) durch Reduction des m-Nitranilins mit Zinkstaub aus Natronlauge gewonnene, als Hydrazoanilin angesprochene und wiederholt auf andere Weise von Anderen (Graeff, Ann. d. Chem. **229**, 341; Gebek, ibid. **251**, 193) erhaltene Körper ist kein Hydrazoanilin, sondern besteht im Wesentlichen aus m-Azoanilin (m-Diamidoazobenzol). Damit steht im Einklang, dass es beim Kochen mit Säuren einfach Salze bildet, ohne sich in einen Benzidinabkömmling umzulagern.

Durch elektrolytische Reduction gelingt es nun ohne Schwierigkeit, aus m-Nitranilin 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an m-Diamidoazobenzol zu erhalten und diesen Körper weiter zu m-Diamidohydrazobenzol zu reduciren mit über 80 Proc. der berechneten Ausbeute.

Die Umlagerung dieses Productes in m-Diamidobenzidin vom Schmelzpunkt 166° geht auf die bekannte Weise leicht vor sich.

Beispiel: Die elektrolytische Reduction des m-Nitranilins zu m-Diamidoazobenzol bezw. m-Diamidohydrazobenzol lässt sich unter verschiedenen Versuchsbedingungen erzielen. Beispielsweise löst man 1 kg m-Nitranilin und 1/4 kg Natriumacetat (vergl. Patentschrift Nr. 100234) in 8 kg Weingeist von ca. 50 bis 60 Proc. und behandelt diese Lösung in der Kathodenkammer zuerst mit 770 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 1000 bis 2000 Amp. auf 1 qm. Es erfolgt Umwandlung in m-Diamidoazobenzol. Behandelt man dieses hierauf mit weiteren 200 bis 230 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 200 bis 100 Amp. auf 1 qm, so erhält man m-Diamidohydrazobenzol.

Handelt es sich um die Gewinnung des m-Diamidoazobenzols, so lässt man die Kathodenflüssigkeit nach Zufuhr von 770 Ampèrestunden erkalten, wobei fast die Gesammtmenge des Azokörpers in orangefarbigen Nadeln auskrystallisirt.

Bei der Darstellung des m-Diamidohydrazobenzols fällt im Verlauf der weiteren Stromzufuhr der sehr schwer lösliche Hydrazokörper als sandiges Krystallpulver nahezu vollkommen aus.

Das bisher unbekannte Hydrazoanilin krystallisirt in stark lichtbrechenden Pyramiden; es schmilzt bei 151° und ist in Alkohol schwer, in Wasser und Aether fast gar nicht löslich.

Das aus m-Diamidohydrazobenzol durch Umlagerung erhaltene m-Diamidobenzidin stimmt mit dem erhaltenen überein. (Schmelzpunkt 166°.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von m-Diamidobenzidin durch elektrolytische Reduction von m-Nitranilin zu m-Diamidohydrazobenzol und Umlagerung auf bekannte Weise.

Nr. 100234. Cl. 12. Verfahren zur elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen zu Azo-Hydrazoverbindungen.

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld.

Vom 4. Januar 1898.

Das Nitrobenzol und einige seiner Homologen, sowie das o-Nitroanisol sind bereits auf elektrolytischem Wege zu Azo- und Hydrazokörpern reducirt worden, dabei war stets die Kathodenflüssigkeit durch Zusatz von Aetzkali und Aetznatron von vornherein stark alkalisch gemacht. Die stark alkalische Flüssigkeit beeinträchtigt aber die Dauerhaftigkeit der Diaphragmen, begünstigt — namentlich wenn man nicht Nitrokohlenwasserstoffe, sondern Nitrophenoläther reducirt — die Entstehung harziger Verunreinigungen und hat schliesslich den Nachtheil, dass das Lösungsvermögen des Alkohols und ähnlicher geeigneter Lösungsmittel für Nitrokörper beträchtlich herabgesetzt wird.

Diese Uebelstände lassen sich dadurch vermeiden, dass man kein Alkali zusetzt, sondern die als Kathodenflüssigkeit dienende alkoholische Lösung des Nitrokörpers durch ein neutrales Alkalisalz einer organischen Säure, beispielsweise durch essigsaures Natrium, elektrolytisch leitend macht. (Vergl. Patentschrift Nr. 100233.)

Als Anodenflüssigkeit dient in den Fällen, wo überhaupt eine Scheidung des Elektrolyten nöthig ist, ein beliebiges Alkalisalz, dessen Anionen keine störenden Producte liefern, z. B. Natriumsulfat oder Soda in wässeriger Lösung.

Die Kathoden bestehen aus Platten oder Drahtnetzen von Nickel oder Eisen.

Unter den beschriebenen Umständen verläuft in der Wärme die Reaction sehr glatt, und zwar so, dass die Reduction des Nitrokörpers zum Azokörper viel energischer vor sich geht, als die weitere Reduction zum Hydrazokörper. Dieser Umstand erlaubt einerseits ohne Schwierigkeit die Darstellung der Azokörper als Zwischenproducte und gestattet andererseits eine beschleunigte Durchführung des ganzen Reductionsprocesses, da man die für die Reduction zum Azokörper nöthige Elektricitätsmenge ohne jeden Stromverlust mit einer um das Mehrfache höheren, als für die Umwandlung zum Hydrazokörper erforderlichen Stromdichte zuführen darf.

Nach Beendigung des Processes krystallisiren die Hydrazokörper, nöthigenfalls nach Abdestilliren eines Theiles des Lösungsmittels, fast vollkommen rein aus und sind ohne Weiteres für die Umlagerung in Benzidine verwendbar. Als Lösungsmittel für die Nitrokörper können ausser Aethylalkohol auch andere Fettalkohole, wie Methylalkohol, und fette Ketone, wie Aceton, sowie Mischungen dieser Substanzen Anwendung finden.

In der Patentschrift von Kendall, Nr. 21131, wird für die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols zu Anilin als Elektrolyt auch Salzlösung genannt; es handelt sich hier zweifelsohne um eine wässerige Lösung von Kochsalz, in welcher Nitrokohlenwasserstoffe unlöslich sind. Man kann unter diesen Umständen aus Nitrobenzol weder Anilin noch Hydrazobenzol darstellen; die Angaben der Patentschrift Nr. 21131 widerstreiten daher den Thatsachen und sind unausführbar.

Andererseits ist bekannt, dass Lösungen von Nitrokörpern in alkoholischer Kali- oder Natronlauge an der Kathode zu Azo- und Hydrazoverbindungen reducirt werden können. Verwendet man statt alkoholischer Kalilauge eine alkoholische Lösung von essigsaurem Natrium, so wird allerdings im Verlaufe der Reduction die Kathodenflüssigkeit auch alkalisch; es ist aber praktisch ein ganz bedeutender Unterschied, ob man von vornherein mit Aetzalkalilauge arbeitet oder ob der Elektrolyt ein neutrales Salz ist, dem sich nur so viel freies Alkali allmälig während der Dauer der Reaction beimengt, als mit dem Gange derselben sich naturgemäss bildet, denn der directe Zusatz von

Natronlauge vermindert die Löslichkeit des zu verarbeitenden Nitrokörpers in wässerigem Alkohol; man kann also keine so concentrirten Lösungen der Nitrokörper herstellen und deshalb auch mit keiner so hohen Stromdichte arbeiten. Hierdurch verlängert sich die Dauer der Reduction, und die Diaphragmen sind längere Zeit dem zerstörenden Einflusse des Elektrolyten ausgesetzt. Mit dem Mehrgehalte an freiem Alkali und der längeren Dauer des Processes nehmen gleichzeitig auch die störenden Nebenproducte überhand. Ferner darf man, falls der Elektrolyt statt Natriumacetat Natronlauge ist, im Interesse der Haltbarkeit der Diaphragmen nicht zum Sieden erhitzen, die Flüssigkeiten leiten folglich schlechter, die Löslichkeit des Nitrokörpers ist geringer, die Reaction verläuft weniger energisch, und aus diesen Gründen kann man wiederum keine hohen Stromdichten bezw. keine starken Ströme verwenden, der Process erfordert abermals längere Zeit und zugleich grösseren Aufwand an elektrolytischer Energie.

Die Diaphragmen werden überdies ungleich stärker angegriffen, wenn sie von vornherein mit Aetzlauge statt mit einer neutralen Salzlösung durchtränkt sind und nur allmälig an der Kathode sich freies Alkali bildet, das zu zerstörender Wirkung keine Zeit hat, da, wenn es schliesslich in der durch den Process selbst bedingten Menge entstanden ist, die Reduction auch zu Ende ist. Zur Umwandlung des Nitrokörpers in Azokörper sind 20 bis 30 Minuten, zur darauf folgenden Umwandlung in Hydrazokörper weitere 20 bis 30 Minuten erforderlich. Schliesslich hat die Wahl alkoholischer Salze organischer Säuren zwei besondere Vortheile vor sonstigen geeigneten anorganischen Salzen.

Einmal braucht man wegen der Alkohollöslichkeit des als Elektrolyt dienenden Salzes nicht sehr viel Wasser zur Kathodenflüssigkeit hinzuzufügen, um einen gut leitenden Elektrolyten zu erhalten, kann also concentrirte Lösungen von Nitrokörpern erzeugen und deshalb, wie erwähnt, in kurzer Zeit die Reduction ausführen; zweitens aber haben die organischen Säureionen relativ geringe Wanderungsgeschwindigkeiten, wandern also nur langsam durch das Diaphragma in die Anodenflüssigkeit hinüber und die Kathodenflüssigkeit bleibt somit weit reicher an zur partiellen Neutralisation dienenden Säureionen, als dies sonst der Fall ist.

Auf diesen Thatsachen beruht der technische Fortschritt, welcher erreicht wird durch die Anwendung organischer Alkalisalze an Stelle von freiem Alkali.

Beispiel I.

1 kg o-Nitrotoluol und $^1/_4$ kg Natriumacetat werden in 8 kg Alkohol von 70 Proc. heiss gelöst in die Kathodenkammer eingefüllt und bei Siedehitze zuerst 780 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von 1000 bis 1600 Amp. auf 1 qm zugeführt; es erfolgt Reduction zu o-Azotoluol. Dann lässt man weitere 200 bis 210 Ampèrestunden mit einer von 200

bis 100 Amp. auf 1 qm abnehmenden Stromdichte auf das gebildete Azoproduct einwirken. Hierauf wird ein Theil des Alkohols abdestillirt und die Kathodenflüssigkeit erkalten gelassen, wobei nahezu reines o-Hydrazotoluol in einer Ausbeute von etwa 85 Proc. der Theorie auskrystallisirt.

Beispiel II.

1 kg p-Nitrotoluol und $^1/_4$ kg Natriumacetat werden in 9 kg Alkohol von 60 Proc. heiss gelöst, in die Kathodenkammer eingefüllt und bei Siedehitze zuerst 780 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von 1200 bis 1600 Amp. auf 1 qm (Reduction zu p-Azotoluol), dann weitere 200 Ampèrestunden mit einer von 200 bis 100 Amp. auf 1 qm abfallenden Stromdichte zugeführt. Hierauf wird ein Theil des Alkohols abdestillirt und die Kathodenflüssigkeit abgekühlt, wobei nahezu reines p-Hydrazotoluol in einer Ausbeute von 90 Proc. der Theorie auskrystallisirt.

Beispiel III.

1 kg o-Nitranisol und $^1/_4$ kg Natriumacetat werden in 8 kg Weingeist von 60 Proc. heiss gelöst, in die Kathodenkammer eingefüllt und bei Siedehitze zuerst 770 Ampèrestunden mit einer Stromdichte von 1400 bis 1600 Amp. auf 1 qm (Reduction zu o-Azoanisol), dann weitere 200 bis 210 Ampèrestunden mit einer von 600 auf 100 Amp. auf 1 qm abfallenden Stromdichte zugeführt. Hierauf wird ein Theil des Alkohols abdestillirt und die Kathodenflüssigkeit unter Luftabschluss der Abkühlung überlassen, wobei nahezu reines Hydrazoanisol in einer Ausbeute von 80 Proc. der Theorie auskrystallisirt.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Reduction ganz oder theilweise in wässerigen Alkoholen oder Ketonen gelöster, aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe und Nitrophenoläther zu Hydrazokörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenflüssigkeit durch geeignete Alkalisalze organischer Säuren leitend gemacht wird.

Nr. 100420. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 95530 vom 19. März 1896.

Vom 31. Januar 1897.

Das Verfahren des Patentes Nr. 95530 zur Darstellung von Disazofarbstoffen, welches darin besteht, dass man aromatische Amidoammoniumbasen, wie dort angegeben, verwendet, hat bei weiterer Ausarbeitung zur Auffindung von Farbstoffen geführt, die durch ihre Nuancen und ihr Färbevermögen auf Halbwolle und Halbseide ganz besonders werthvoll sind, da keiner der früher bekannt gewordenen Farbstoffe ihnen gleichkommt.

Durch das französische Patent Nr. 256156 ist das Verfahren zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe bekannt geworden; diesen gegenüber, bei deren Herstellung α-Naphtylamin und p-Xylidin als mittelständige Componenten verwendet werden, zeichnen sich die neuen Farbstoffe durch grössere Reinheit und lebhaftere Nuancen aus. Bei den neuen Combinationen verwendet man Amidokresoläther, m-Anisidin und m-Toluidin in Mittelstellung, sowie zur Erzeugung eines reineren Gelb Phenylmethylpyrazolon in Endstellung.

Es handelt sich um die Combinationen aus:

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + m-Amido-p-kresoläther, weiter diazotirt und vereinigt mit β-Naphtol, β-Naphtylamin, Chrysoidin;

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + m-Anisidin, weiter diazotirt und vereinigt mit β-Naphtol;

m-Amidophenyltrimethylammonium (diaz.) + m-Toluidin, weiter diazotirt und vereinigt mit Chrysoidin und Phenylmethylpyrazolon.

Beispiele:

I. 47,7 kg des Chlorzinkdoppelsalzes der Amidoazoverbindung aus m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Toluidin werden in Wasser gelöst und durch Zusatz von 20 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man einlaufen in die Lösung von 17,4 kg Phenylmethylpyrazolon und 12 kg Soda. Nach einiger Zeit erwärmt man und bringt durch Zusatz von Essigsäure den Farbstoff in Lösung. Durch Kochsalz wird der Farbstoff abgeschieden.

Man kann die Kuppelung auch in essigsaurer Lösung vornehmen.

II. 52 kg des Chlorzinkdoppelsalzes der Amidoazoverbindung aus m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid und m-Amido-p-kresoläther werden in Wasser gelöst und durch Zusatz von 20 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man einlaufen in eine Lösung von 14,4 kg β-Naphtol, 4 kg Aetznatron und 15 kg Acetat. Die entstehende Farbstofflösung wird erhitzt und durch Kochsalz der Farbstoff abgeschieden.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe zusammengestellt.

		Aussehen des Farbstoffs	Lösung in Wasser	Lösung in conc. H_2SO_4	Färbung auf Halbwolle
Amidoammoniumbase + Amidokresoläther +	β-Naphtol	rothbraunes Pulver	kirschroth	grün	rothviolett
	β-Naphtylamin	braunes Pulver	blauroth	grünlichblau	violett
	Chrysoidin	grünglänzendes Pulver	braun	blaugrau	braun

		Aussehen des Farbstoffs	Lösung in Wasser	Lösung in conc. H_2SO_4	Färbung auf Halbwolle
Amidoammoniumbase + m-Anisidin +	β-Naphtol	rothbraunes Pulver	carminroth	blaugrün	bläulichroth
Amidoammoniumbase + m-Toluidin +	Chrysoidin	grünglänzendes Pulver	kupferbraun	schmutzigblau	kupferbraun
	Phenylmethylpyrazolon	rothgelbes Pulver	röthlichgelb	carminroth	röthlichgelb

Patentanspruch: Ausführungsformen des durch Patent Nr. 95530 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass der Amidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Amido-p-kresoläther diazotirt und vereinigt wird mit β-Naphtol, β-Naphtylamin, Chrysoidin, dass der Amidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Anisidin diazotirt und vereinigt wird mit β-Naphtol, dass der Amidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Toluidin diazotirt und vereinigt wird mit Chrysoidin und Phenylmethylpyrazolon.

Nr. 100421. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung orangegelber direct färbender Baumwollfarbstoffe.

Farbwerke Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Mühlheim a. M.

Vom 6. März 1897.

In den Patentschriften Nr. 46252 und 48528 ist gezeigt worden, dass, wenn die Condensation von p-Nitrotoluolsulfosäure mittelst kaustischer Alkalien in Gegenwart oxydirbarer Substanzen stattfindet, neue Körper erhalten werden, welche ungebeizte Baumwolle in verschiedenen orangefarbenen bis braunen Nuancen färben. Diese Farbstoffe sind im Handel als Mikadoorange u. A. m. bezeichnet worden. Hinterher ist festgestellt worden, dass obige Farbstoffe Reductionsproducte der einfachen Condensationsproducte sind, welche durch Einwirkung von kaustischen Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfosäure entstehen, und zwar dass sie aus diesen durch Reduction in alkalischer Lösung erhalten werden können (s. O. Fischer und E. Hepp, Ber. 26, 2231; engl. Patent Nr. 23672, 1892). Es hat sich nun gezeigt, dass aus den Farbstoffen, welche aus p-Nitrotoluolsulfosäure, Dehydroverbindungen und Natronlauge entstehen (Patent Nr. 99575), durch Behandeln mit Reductionsmitteln in alkalischer Lösung weitere neue Farbstoffe gegebildet werden, welche ungebeizte Baumwolle orange färben und welche sich durch Licht-, Chlor- und Alkaliechtheit auszeichnen. Zur

Umwandlung dieser Condensationsproducte in die orangefärbenden Reductionsproducte kann jede geeignete oxydirende Substanz verwendet werden, wie z. B. Eisenoxydulhydrat, Zinkstaub, arsenigsaures Natrium, Natriumstannit, Glucon, Glycerin, Formaldehyd und dergleichen in alkalischer Lösung.

Beispiel I.

45 kg des aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und p-Nitrotoluolsulfosäure nach dem Patent Nr. 99575, Beispiel I, erhaltenen Productes werden in 400 Litern Wasser gelöst und dieser Lösung werden 10 Liter Natronlauge (24 proc. NaOH) hinzugefügt. Dann setzt man eine Lösung von 5 kg Glucose in 50 Litern Wasser hinzu und kocht die Mischung, bis sich eine Probe in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Das Product wird alsdann durch Kochsalz gefällt, filtrirt und getrocknet. Es bildet ein orangebraunes Pulver, welches ungebeizte Baumwolle röthlich orange färbt.

Die wässerige Lösung giebt mit verdünnten Säuren einen röthlichbraunen Niederschlag, während Mikadoorange unter denselben Bedingungen eine bräunlichgelbe Lösung, aber keinen Niederschlag giebt.

Beispiel II.

10 kg des aus Primulin und p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium nach Patent Nr. 95575, Beispiel II, erhaltenen Productes werden in 250 Litern Wasser gelöst und dieser Lösung 5 Liter Natronlauge (30 proc. NaOH) und nachher 40 kg Glycerin hinzugefügt. Die Mischung wird dann so lange gekocht, bis sich eine Probe von concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Der Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle orange und wird aus seiner wässerigen Lösung durch wenig verdünnte Salzsäure als ein brauner Niederschlag gefällt.

Beispiel III.

15 kg des aus dehydrothioxylidinsulfosaurem Natrium nach Beispiel III des Patentes Nr. 99575 erhaltenen Productes werden in 300 Litern Wasser gelöst; dann werden 7,5 kg arsenige Säure und 10 Liter Natronlauge (30 proc. NaOH) hinzugefügt und die Mischung gekocht, bis sich eine Probe in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Der Farbstoff wird dann ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle orange und seine wässerige Lösung giebt mit wenig verdünnter Salzsäure einen braunen Niederschlag.

Beispiel IV.

20 kg des nach Beispiel IV des Patentes Nr. 99575 erhaltenen Farbstoffs werden in 300 Litern Wasser gelöst und bis auf 80° C. erwärmt, dann werden 25 Liter einer Natriumstannitlösung zugegeben, welche erhalten ist, indem man 100 kg Zinnchlorür in 350 Litern

Wasser löst und langsam 300 Liter Natronlauge (30 proc. NaOH) unter Kühlung zufügt. Die Temperatur wird bei 80° gehalten, bis sich eine Probe in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orange und seine wässerige Lösung giebt mit wenig verdünnter Salzsäure einen braunen Niederschlag.

Wenn man in vorstehenden Beispielen weniger oder ein schwächeres Reductionsmittel anwendet, so erhält man ein Product, welches Baumwolle weniger rothorange färbt, und welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer, direct orange färbender Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man die nach Patent Nr. 99575 erhältlichen Condensationsproducte aus p-Nitrotoluolsulfosäure und Dehydrothioverbindungen in alkalischer Lösung mittelst Eisenoxydulhydrat, Zinkstaub, arsenigsaurem Natrium, Natriumstannit, Glucose, Glycerin, Formaldehyd oder analogen Substanzen reducirt.

Nr. 100612. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber wasch- und lichtechter Farbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 99381 vom 2. Juli 1897.

Vom 18. Juli 1897.

In dem Patente Nr. 99381 sind gelbe Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Kuppeln von β-Diketonen, d. h. von solchen Derivaten des einfachen β-Ketonaldehyds,



$$CH_3.CO.CH_2.COH,$$

bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Radicale, wie Alkyl, Alphyl, Alkyloxy-, ersetzt ist, mit den Tetrazoverbindungen der Benzidinmonosulfosäure, der Benzidindisulfosäure, der Benzidinsulfondisulfosäure und der Aethoxybenzidinsulfosäure erhalten wurden.

Dieselben Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffe kann man auch auf andere Weise darstellen. Man geht zu diesem Zwecke von den Körpern aus, welche den oben genannten Sulfosäuren zu Grunde liegen.

Man tetrazotirt also z. B. Benzidin, kuppelt mit dem Diketon und sulfurirt nachträglich den in Wasser völlig unlöslichen Körper in üblicher Weise mit anhydridhaltiger Schwefelsäure. Je nach der Stärke der Sulfurirung erhält man Producte, welche identisch sind mit den aus Mono- oder Disulfosäure direct dargestellten Farbstoffen.

Das Verfahren ist durch folgendes Beispiel näher gekennzeichnet:

Durch Kuppeln von Acetessigester mit tetrazotirtem Benzidin wird ein gelber, völlig unlöslicher Körper erhalten, welcher von Wedekind, Ann. **295**, 333, als Debitunanonsäureester-2-phenylhydrazon beschrieben wurde. 20 Thle. dieses Körpers werden in 100 Thle. Oleum eingetragen. Zuletzt wird auf 30° erwärmt. Nach ein bis zwei Stunden wird die erkaltete Schmelze auf Eis gegossen und die

isolirte Farbsäure ins Natriumsalz umgewandelt. Der erhaltene Farbstoff ist nach seinen Eigenschaften und seiner Analyse identisch mit dem aus tetrazotirter Benzidin-o-monosulfosäure und Acetessigester erhaltenen.

Bei Anwendung von 15- bis 20 proc. Oleum und längere Einwirkung desselben wird ein Farbstoff erhalten, welcher mit dem aus Benzidin-o-disulfosäure und Acetessigester dargestellten identisch ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der im Patente Nr. 99381 genannten Farbstoffe in der Weise, dass die durch Kuppeln der in Anspruch 2. dieses Patentes bezeichneten β-Ketonaldehydderivate mit den Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon und Aethoxybenzidin erhaltenen Körper snlfurirt werden.

Nr. 100613. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit primären aromatischen Aminen.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 18. Juli 1897.

Die p-Dinitrodibenzyldisulfosäure, welche aus p-Nitrotoluolsulfosäure durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln und Alkalilauge gewonnen werden kann, lässt sich mit aromatischen Basen zu Farbstoffen condensiren. Die Reaction erfolgt unter dem Einflusse von kaustischen Alkalien in der Wärme und besteht höchst wahrscheinlich darin, dass die Nitrogruppen mit den Amidogruppen zu Azo- oder Azoxyresten zusammentreten, während gleichzeitig Oxydation zu einem Stilbenderivat erfolgt. Die Farbstoffe besitzen wesentlich gelbstichigere Töne wie die Condensationsproducte der p-Nitrotoluolsulfosäure. Sie färben Baumwolle direct, sowie Wolle und Seide in echten Tönen.

Für die Darstellung dieser Farbstoffe eignen sich besonders p-Diamine, wie p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Benzidin, Toluidin, ferner p-Amidophenole, wie p-Amidophenol, p-Amidosalicylsäure und ferner die Sulfosäuren verschiedener Thiobenzenylbasen, wie Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Primulin, Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure, Dehydrothio-ψ-cumidinsulfosäure, sowie die Sulfosäure des Amidobenzenyl-o-amidothiophenols. Hauptsächlich die Condensationsproducte mit den angeführten Thiobenzenylverbindungen besitzen hervorragenden technischen Werth durch ihre schöne grünlichgelbe Nuance und ausserordentliche Echtheit gegen Alkalien, Säuren, Chlor, Seife und Licht. Die Farbstoffe des Patentes Nr. 99575, welche aus p-Nitrotoluolsulfosäure und den Sulfosäuren der Thiobenzenylbasen erhalten wurden, liefern orangegelbe Töne, welche von denen der Dinitrosostilbendisulfosäure (Patent Nr. 79214) selbst kaum verschieden sind; die neuen Producte dagegen besitzen neben der grünlichgelben Nuance ausserdem noch eine mindestens doppelt so grosse Färbekraft, wie die Farbstoffe des Patentes Nr. 99575.

Beispiel I.

24 kg dinitrodibenzyldisulfosaures Natron und 11 kg p-Phenylendiamin werden in 300 Liter heissem Wasser gelöst und bei 70° C. mit 50 kg Natronlauge von 40° B. versetzt; bei dieser Temperatur wird die Masse ca. eine Stunde lang gerührt, wobei ein dicker orangebrauner Niederschlag entsteht. Die überschüssige Natronlauge wird alsdann mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle orange und lässt sich auf der Faser diazotiren und weiter combiniren, wobei mit m-Diaminen z. B. braune, mit Naphtol bordeauxrothe Töne entstehen.

Der Farbstoff aus p-Toluylendiamin ist dem vorigen sehr ähnlich.

Beispiel II.

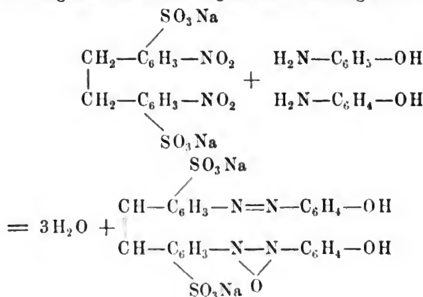
24 kg dinitrodibenzyldisulfosaures Natron werden in 300 Liter heissem Wasser gelöst, mit 50 kg Natronlauge von 40° B. versetzt und während ca. einer halben Stunde bei 70° digerirt. Hierauf giebt man 14 kg Benzidinsulfat (als Teig) hinzu und erhitzt weiter eine Stunde auf 70 bis 75°. Die überschüssige Natronlauge wird mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelborange.

Aehnlich, nur etwas röther, färbt das mit Tolidin erhaltene Condensationsproduct.

Beispiel III.

Verwendet man im Beispiel I statt 11 kg p-Phenylendiamin dieselbe Menge p-Amidophenol, so wird ein rein grünlichgelb färbendes Product erhalten, welches dem Brillantgelb (aus tetrazotirter Diamidostilbendisulfosäure und Phenol) ähnliche Eigenschaften zeigt, mit letzterem aber nicht identisch ist. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist nämlich rein fuchsinroth gefärbt, während Brillantgelb sich violett löst.

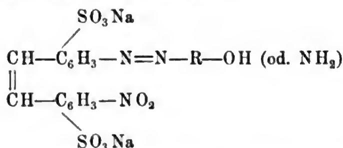
Was die Constitution dieses Farbstoffes anbelangt, so kann man seine Bildung im Sinne der folgenden Gleichung annehmen:



Der Farbstoff wird daher auf der einen Seite eine Azoxygruppe enthalten, woher seine Verschiedenheit vom Brillantgelb kommt.

Eine ähnliche Constitution wird auch dem Farbstoff aus p-Phenylendiamin zukommen.

Die p-Diamine und p-Amidophenole condensiren sich übrigens auch im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. mit der Dinitrodibenzyldisulfosäure, wobei vermuthlich Verbindungen vom folgenden Typus entstehen (welche etwas grünlicher färben):



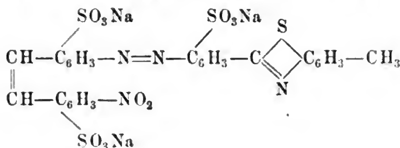
Dieser Zusammensetzung entspricht die im Beispiel II angewendete Menge Benzidinsulfat. Der Farbstoff aus p-Amidosalicylsäure färbt orangegelb.

Beispiel IV.

24 kg dinitrodibenzyldisulfosaures Natron und 12 kg dehydrothio-p-toluidinsulfosaures Natron werden in 300 Liter kochendem Wasser gelöst und mit 80 kg Natronlauge 40° B. versetzt. Der neue Farbstoff scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus; die überschüssige Natronlauge wird durch Zusatz von Salzsäure abgesättigt, der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Es bildet ein orangegelbes Pulver, ist leicht in Wasser löslich mit reingelber Farbe, die weder durch Soda noch durch Essigsäure verändert wird. Auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht eine orangefarbene Fällung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist scharlachroth gefärbt. Durch vollständige Reduction wird der Farbstoff in Diamidostilbendisulfosäure und Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure gespalten.

Primulin liefert einen ganz ähnlichen Farbstoff; die Xylidin- und Cumidinderivate färben etwas röther, dagegen der mittelst der Sulfosäure des Amidobenzenyl-o-amidothiophenols erhaltene Farbstoff noch etwas grünstichiger.

Die Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure vereinigt sich vorzugsweise im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. mit der Dinitrodibenzyldisulfosäure, so dass diesem Farbstoff die folgende Constitutionsformel zukommen wird:



Verwendet man im obigen Beispiel IV eine grössere Menge Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, so bildet sich auch ein Farbstoff, welcher 2 Mol. davon enthält. Derselbe zeigt sehr ähnliche Eigenschaften, bloss eine etwas mehr nach Orange ziehende Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis orange Farbstoffen, darin bestehend, dass p-Dinitrodibenzyldisulfosäure bei Gegenwart von Alkalilauge in der Wärme mit 1 oder 2 Mol. folgender primärer Basen in Reaction gebracht wird:

p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Benzidin, Tolidin, p-Amidophenol, p-Amidosalicylsäure, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Primulin, Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure, Dehydrothio-ψ-cumidinsulfosäure, Sulfosäure des Amidobenzenyl-o-amidothiophenols.

Nr. 100778. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Nitroazofarbstoffen.

Société anonymes des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 16. Juli 1896.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Azoxyazofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in säure- und alkaliechten, von Blau bis Grünblau wechselnden Nuancen.

Ebenso wie das Verfahren des Patentes Nr. 97210 ist das vorliegende eine Abänderung des Verfahrens nach Patent Nr. 56456. Als Ausgangsmaterialien werden Farbstoffe benutzt, welche dadurch entstehen, dass 1 Mol. Diazoverbindung einer Amidosulfo- oder Amidocarbonsäure mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062) in saurer Lösung gekuppelt und diese Verbindung in neutraler oder alkalischer Lösung mit 1 Mol. der Diazoverbindung eines Nitramins gepaart wird nach dem Verfahren der Patente Nr. 65651 und Nr. 75015.

Durch alkalische Reductionsmittel werden diese Farbstoffe, die nur thierische Faser färben, in substantive umgewandelt nach dem Verfahren des Patentes Nr. 56456.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind ausgezeichnet durch ihre bedeutende Affinität zur vegetabilischen Faser, so dass mit wenig (1 bis 2 Proc.) Farbstoff dunkle Töne erhalten werden und das Farbbad zugleich beinahe erschöpft wird.

Diese Farbstoffe haben im Allgemeinen die nämlichen Eigenschaften, wie jene nach dem Verfahren des Patentes Nr. 97210 erhaltenen, und sind folglich verschieden von denjenigen, welche sich vom Patent Nr. 56456 ableiten. Ausserdem sind beide Verfahren, das nach Patent Nr. 97210 und das vorliegende, unter einander verschieden.

Nach der Vorschrift des Patentes Nr. 97210 paart man die Diazoverbindung von nitrirtem Amin mit H-Säure in saurer Lösung, während

dies nach dem vorliegenden Verfahren in alkalischer Lösung ausgeführt wird.

Beispiel: 17,3 kg Sulfanilsäure werden diazotirt, mit 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062) in saurer Lösung gekuppelt und dann mit Soda versetzt bis zur alkoholischen Reaction, worauf die Diazoverbindung von 13,8 kg p-Nitranilin zugegeben wird. Der ausgesalzene Farbstoff, den man auf dem Filter sammelt, bildet eine bronzeglänzende Paste und färbt Wolle in saurem Bade violettblau.

Er wird in 1500 Liter Wasser vertheilt, dem man 150 Liter Aetznatronlauge von 40° B. und 11 kg Traubenzucker zusetzt; dann erwärmt man die Masse auf 40 bis 60° C. vier bis fünf Stunden hindurch und salzt aus. Der Farbstoff stellt in trockenem Zustande ein bronzeglänzendes Pulver dar.

Seine wässerige Lösung färbt ungebeizte Baumwolle dunkel indigoblau. Die Färbungen sind säure- und alkaliecht.

Die nach dieser Vorschrift darstellbaren Farbstoffe sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer Lösung combinirt mit den Diazoverbindungen von:

Sulfanilsäure	p-Toluidinsulfosäure		Amidotoluolsulfosäure (1-4-2)	
	(1-4-2)	(1-4-3)		
grünblau	indigoblau	indigoblau	—	p-Nitranilin (Schmelzp. 146°)
—	—	—	grünblau	m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107°)

in alkalischer Lösung weiter gekuppelt mit den Diazoverbindungen obiger Nitramine (Nitranilin und Nitrotoluidin) und dann in alkalischer Lösung zu Azoxypolyazokörpern reducirt.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent Nr. 97210 geschützten Verfahrens zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen, welche Baumwolle dunkelblau und blaugrün färben, darin bestehend, dass Nitroazofarbstoffe nach dem Verfahren des Patentes Nr. 56456 zu Azoxyfarbstoffen reducirt werden, wobei man zuerst die Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, von p-Toluidinsäure (1-4-2 und 1-4-3) oder von Amidotoluolsulfosäure (1-4-2) mit Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062) in saurer Lösung verbindet und dann von diesen Verbindungen in alkalischer Lösung weiter combinirt, die mit Sulfanilsäure oder p-Toluidinsulfosäure erhaltenen mit der Diazoverbindung von p-Nitranilin (Schmelzp. 146°) und die mit Amidotoluolsulfosäure erhaltenen mit der Diazoverbindung von m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107°) nach dem Verfahren des Patentes Nr. 65651 und Nr. 75015.

Nr. 100781. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber wasch- und lichtechter Farbstoffe aus β-Diketonen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 98761 vom 2. Juli 1897.

Vom 18. Juli 1897.

In dem Patente Nr. 98761 sind gelbe Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Kuppeln von β-Diketonen, d. h. von solchen Derivaten des β-Ketonaldehyds $CH_3.CO.CH_2.COH$, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Radicale, wie Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- ersetzt ist, mit den Diazoverbindungen der Dehydrothiotoluidinsulfosäure bezw. Dehydrothioxylidinsulfosäure und der Primulinsulfosäure erhalten wurden.

Dieselben Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffe kann man auch auf andere Weise darstellen. Man geht zu diesem Zwecke von den Körpern aus, welche den oben genannten Sulfosäuren zu Grunde liegen.

Man diazotirt also z. B. Dehydrothiotoluidin, kuppelt mit dem Diketon und sulfurirt nachträglich den in Wasser völlig unlöslichen Körper in üblicher Weise mit anhydridhaltiger Schwefelsäure.

Das Verfahren ist in folgendem Beispiel näher gekennzeichnet: 24 kg Dehydrothiotoluidin werden diazotirt und in sodaalkalischer Lösung mit 15 kg Acetessigester gekuppelt. Es fällt ein hellgelber, völlig unlöslicher Körper aus, welcher abfiltrirt und gut ausgewaschen wird.

Zur Sulfurirung trägt man unter gutem Rühren 50 Thle. dieses Körpers in 200 Thle. 5 proc. Oleum ein. Nach langsamem Erwärmen auf 30 bis 40° C. wird die wieder erkaltete Schmelze auf Eis gegossen und mit Kochsalz ausgesalzen. Die abfiltrirte Farbsäure wird durch Umlösen mit Soda in das Natriumsalz übergeführt. Der erhaltene Farbstoff zeigt dieselben Eigenschaften wie der durch Kuppeln von diazotirter Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit Acetessigester dargestellte.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der im Patente Nr. 98761 genannten Farbstoffe in der Weise, dass die durch Kuppeln der in Anspruch 2. dieses Patentes bezeichneten β-Ketonaldehydderivate mit den Diazoverbindungen von Dehydrothiotoluidin, Dehydrothioxylidin und Primulin erhaltenen Körper sulfurirt werden.

Nr. 100880. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe aus Aethenylamidinen der Benzolreihe.

Dr. R. Nietzki in Basel.

Vom 17. December 1897.

Es wurde gefunden, dass die Aethenylamidine (Acetylanhydrobasen) des asymmetrischen Triamidobenzols und Triamidotoluols sich in Form ihrer Diazoverbindungen mit β-Naphtol zu scharlachrothen,

basischen Farbstoffen kuppeln, welche in Wasser leicht lösliche Salze bilden und sich wie andere basische Farbstoffe auf Tanninbeize färben und drucken lassen.

Die fraglichen Amidine lassen sich durch Reduction des mononitrirten Diacetyl-p-phenylendiamins bezw. Toluylendiamins mit Salzsäure und Zinnchlorür darstellen (vgl. Hagenbach, Inaugural-Dissertation, Basel 1888). In derselben Weise entstehen sie aus den entsprechenden Diacetylnitroderivaten der m-Diamine. Sie kommen in Gestalt ihrer Chlorhydrate zur Verwendung. Salzsaures Aethenyltriamidobenzol, sowie -triamidotoluol sind in Wasser leicht löslich, schwer in concentrirter Salzsäure. Beide lassen sich in saurer Lösung quantitativ diazotiren.

Beispiel: 2,2 kg salzsaures Aethenyltriamidobenzol, ($C_2H_4N_2C_6H_3NH_2[HCl]_2$), werden in 50 Liter Wasser gelöst und unter Zusatz von 2 kg Salzsäure von 20° Bé. mit 0,7 kg Nitrit diazotirt. Man lässt die gebildete Diazolösung in eine Lösung von 2,5 kg Aetznatron und 1,45 kg β-Naphtol einlaufen, filtrirt den unlöslich abgeschiedenen Farbstoff ab und führt ihn durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Kochsalz in das lösliche Chlorhydrat über.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass Aethenyltriamidobenzol oder Aethenyltriamidotoluol diazotirt und mit β-Naphtol gekuppelt werden.

Nr. 100919. Cl. 8. Verfahren zum Färben von Halbwolle mit Safraninazofarbstoffen, basischen Polyazofarbstoffen und Säurefarbstoffen in saurem Bade.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 9. November 1897.

In den beiden Patenten Nr. 93499 und Nr. 93936 haben wir das neue Verfahren beschrieben, Halbwolle in saurem Bade mit stark basischen Azofarbstoffen zu färben, wobei sich Wolle und Baumwolle in den halbwollenen Gespinsten und Geweben fadengleich anfärben; es gründet sich dieses Verfahren auf die ausgesprochene Verwandtschaft dieser Farbstoffe zur vegetabilischen Faser, welche auch in Gegenwart der Wollfaser zur vollen Geltung kommt.

Wir haben nun weiter gefunden, dass sich mit den genannten Azofarbstoffen, deren wichtigste Vertreter unter der Bezeichnung „Janusfarben" im Handel sind, neue eigenartige Effecte erzielen lassen.

Benutzt man nämlich unter Ausschluss jedes Salzzusatzes (also ohne Glaubersalz oder Kochsalz) zur Bestellung des Farbbades organische Säuren, insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Aethylweinsäure, Oxalsäure, so tritt die Affinität jener Farbstoffe zur Baumwollfaser so hervor, dass die Baumwolle sehr kräftig angefärbt wird,

während die Wolle, besonders wenn man die Temperatur des Farbbades unter dem Kochpunkte hält, nur wenig oder fast keinen Farbstoff aufnimmt. Verwendet man nun in diesem Bade gleichzeitig Säurefarbstoffe, so erzielt man, je nachdem man die Nuancen der angewendeten Janus- und Säurefarbstoffe übereinstimmend oder aber stark von einander abweichend wählt, gleichmässige, übereinstimmende Färbungen (Unifärbungen) oder contrastirende Färbungen (Changeantfärbungen) der Baumwolle und Wolle.

Bei dieser Arbeitsweise wird die Färbung der Baumwolle ausschliesslich durch die Janusfarben, die Färbung der Wolle zum grössten Theil nur durch die Säurefarbstoffe bewirkt.

Folgende Beispiele zeigen die Ausführung des Verfahrens:

Beispiel I.

Changeant Grün-Roth (auf zwei Stück = 20 kg Halbwollstoff).

Das Farbbad wird mit etwa 600 Liter Wasser und soviel Oxalsäure, als zur Neutralisirung der Carbonate erforderlich ist, 2 kg Essigsäure, 100 g Patentblau V und 60 g Naphtolgelb S bestellt. Man geht bei ca. 60° C. mit der gut genetzten und entsprechend vorappretirten Waare ein, treibt zum Kochen und kocht dreiviertel bis eine Stunde. Hierauf stellt man den Dampf ab, lässt das Farbbad auf 70° C. abkühlen, setzt 100 g Janusroth B, sorgfältig gelöst, hinzu und färbt bei 70° in circa einer Stunde fertig. Bei Fortbenutzung des Farbbades für eine weitere Partie verfährt man so, dass man zuerst nur 10 Proc. Essigsäure zusetzt und durch einviertelstündiges Färben bei 70° das noch im Bade befindliche Janusroth zum Ausziehen bringt, dann setzt man die Säurefarben zu und arbeitet, wie oben für das frische Bad angegeben wurde, weiter.

Beispiel II.

Uni-Blau (auf zwei Stück = 20 kg Halbwollstoff).

Das Farbbad wird mit ca. 600 Liter Wasser, so viel Oxalsäure, als zur Neutralisirung der Carbonate des Wassers erforderlich ist, 2 kg Essigsäure, 140 g Victoriaviolett 4BS und 60 g Patentblau V bestellt. Man geht bei ca. 60° C. mit der gut genetzten und entsprechend vorappretirten Waare ein, treibt zum Kochen und kocht dreiviertel bis eine Stunde, hierauf stellt man den Dampf ab, lässt das Farbbad auf 70° C. abkühlen, setzt 200 g Janusblau R und 200 g Janusgrau B, sorgfältig gelöst, hinzu und färbt bei 70° in circa einer Stunde fertig. Die Waare wird leicht gespült und auf einem Jigger oder einer Paddingmaschine mit 400 g Tannin, 400 g Schwefelsäure und 200 g Brechweinstein kalt nachbehandelt.

Bezüglich der Nacharbeitung auf dem Farbbade wird derselbe Weg eingeschlagen, wie bei Beispiel I. angegeben wurde.

Statt die Farbstoffe in der in den Beispielen angegebenen Weise nach einander dem Farbbade zuzusetzen, ist es auch, namentlich bei hellen Färbungen, zulässig, dieselben gleichzeitig zuzusetzen.

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Halbwolle in saurem Bade mit Safraninazofarbstoffen bezw. mit solchen basischen Polyazofarbstoffen, die als eine Componente eine aromatische Ammoniumbase oder Amidobenzylamin bezw. ein Derivat derselben enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass das Färben mit einer organischen Säure unter Ausschluss von Salzen bei gleichzeitiger Anwendung von Säurefarbstoffen bewirkt wird.

Nr. 101274. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen secundären Disazofarbstoffen mit α-Naphtylamin in Mittelstellung aus p-Amidodiphenylaminsulfosäuren.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 24. Januar 1897.

Zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe für Wolle mit α-Naphtylamin in Mittelstellung sind zuerst einfache Amidosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe, wie z. B. Sulfanilsäure, p-Toluidinsulfosäure, Naphtylaminsulfosäure, angewendet worden (Echtviolett, Blauschwarz B, Naphtolschwarz etc., vgl. Schultz, Tabellen, 3. Auflage, S. 51 ff.).

Man hat dann später an Stelle von Amidobenzolsulfosäuren Amidocarbonsäuren der Benzolreihe bezw. deren Substitutionsproducte angewendet, wie z. B. Oxyamidobenzoësäuren, Amidosalicylsäuren (Diamantschwarz, Schultz a. a. O., S. 54) oder Nitroamidosalicylsäuren (französische Patentschrift Nr. 247770, Ritter, Cabinet Technique 1895, Nr. 60).

Schliesslich ist vorgeschlagen worden, auch gewisse Substitutionsproducte von Amidobenzolsulfosäuren zum Aufbau von Farbstoffen vom gleichen Typus zu verwenden, und zwar Amidophenolsulfosäuren (Patentschriften Nr. 45994 und Nr. 70612). Die letztgenannten Farbstoffe haben jedoch praktische Bedeutung nicht gewonnen, und die Verfahren der betreffenden Patente sind daher verlassen worden.

Es wurde nun gefunden, dass nach verschiedenen Richtungen hin werthvolle Disazofarbstoffe gegenüber den oben erwähnten erhalten werden bei Anwendung bisher noch nicht benutzter Sulfosäuren des Amidodiphenylamins und seiner Homologen als Componenten in erster Stelle.

Von der dieser Körperclasse angehörigen p-Amidodiphenylaminmonosulfosäure wird allerdings in der Patentschrift Nr. 77536 bereits erwähnt, dass sich ihre Diazoverbindung leicht paaren lasse, indessen ist weder dort noch an einer anderen Stelle der Literatur eine nähere

Angabe über die Eigenschaften der daraus erhältlichen Farbstoffe gemacht; ebenso wenig sind Farbstoffe, welche sich von diesem Körper oder seinen Homologen ableiten, bisher, soweit bekannt, in den Handel gekommen.

Die nach dem folgenden Verfahren dargestellten neuen Producte zeichnen sich vor den oben erwähnten Farbstoffen durch grössere Farbstärke und Tiefe der Nuance aus, färben auch bei schwächeren Färbungen bedeutend blaustichiger und tiefer schwarz als jene Körper, deren Nuance nur schwärzlich violett ist. Eine derartige technich erhebliche Wirkung der (wie schon erwähnt, bisher zur Darstellung secundärer Disazoazofarbstoffe noch nicht verwendeten) Amidodiphenylderivate war um so weniger zu erwarten, als sonst nur die Anwendung von Naphtylaminderivaten zu einer Verdunkelung der Nuance führt, wie das Verhältniss von Echtviolett zu Naphtolschwarz beweist. Hier ist aber gerade das Umgekehrte der Fall. Hinzu kommt noch, dass die Amidodiphenylaminsulfosäuren bekanntlich leicht zugängliche Producte sind, welche aber bisher eine praktische Verwerthung noch nicht gefunden haben.

Beispiel I.

26,4 kg Amidodiphenylaminsulfosäure (Ber. **24**, 3800) werden mit 6,9 kg Natriumnitrit und der erforderlichen Menge Salzsäure diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in der entsprechenden Menge Salzsäure einlaufen und giebt so viel Natriumacetat zu, dass die gesammte Mineralsäure gebunden wird. Die Combination beginnt sofort und ist nach ca. 24 stündigem Rühren beendet. Der gebildete Azokörper scheidet sich vollkommen in indigoblauen Flocken aus. In üblicher Weise isolirt und durch Ueberführung in das orangegelbe, in Wasser mit gelblicher Farbe lösliche Natriumsalz gereinigt, stellt der Körper ein schwarzes, kupferglänzendes Pulver dar, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaurother Farbe löst und auf Zusatz von Wasser in Form reinblauer Flocken ausfällt.

41,8 kg des so erhaltenen Zwischenkörpers werden in Form des Natriumsalzes gelöst und mit einer Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit versetzt. Diese Mischung lässt man in die entsprechende Menge verdünnter, kalt gehaltener Salzsäure einlaufen. Die Diazotirung ist in kurzer Zeit vollendet. Die blauschwarze, sehr schwer lösliche Diazoverbindung giebt man zu einer während der ganzen Dauer der Combination mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 22,4 kg α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure. Nach etwa 36 stündigem Rühren ist die Reaction beendet, und man isolirt den gebildeten Farbstoff in der üblichen Weise. Er stellt ein schwarzes Pulver mit kupferigem Glanz dar, das sich ziemlich leicht in Wasser mit tiefblauer Farbe löst und auf Zusatz von Säure in Form blauer Flocken ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit grüner Farbe, die auf Zusatz

von Wasser in ein reines Blau unter gleichzeitiger Fällung des Farbstoffes umschlägt. Lässt man aber die Lösung in concentrirter Schwefelsäure etwa eine Stunde stehen, so schlägt die Farbe allmälig nach Roth um. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Aehnliche Farbstoffe werden erhalten durch Ersatz der Amidodiphenylaminsulfosäure durch ihre Homologen. Z. B. erhält man aus der Amidophenyl-p-tolylaminsulfosäure (dargestellt durch Umsetzung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit p-Toluidin) nach dem oben angegebenen Verfahren einen ähnlichen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade ebenfalls blauschwarz färbt.

In gleicher Weise kann man auch die sich von o-Toluidin oder m-Xylidin etc. ableitende p-Amidophenyl-o-tolylaminsulfosäure oder p-Amidophenyl-m-xylylaminsulfosäure als Ausgangsmaterial verwenden, wodurch Producte von ähnlichen Eigenschaften erhalten werden.

Andererseits lässt sich auch die α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure des Beispiels I durch andere Naphtolsulfosäuren ersetzen.

Beispiel II.

Combinirt man z. B. die aus 43,2 kg Amidophenyl-p-tolylaminsulfosäure und α-Naphtylamin erhaltene Amidoazoverbindung nach darauffolgender Diazotirung mit 30,4 kg β_1-Naphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure R in sodaalkalischer Lösung, so erhält man einen leicht löslichen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade grünschwarz färbt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit einer bläulich grünen Farbe löst, welche nach langem Stehen in Blau übergeht. Aus dieser Lösung wird der Farbstoff durch Wasser mit blauer Farbe ausgefällt.

Schwarze Wollfarbstoffe von gleichem Typus und von ähnlichen Eigenschaften werden fernerhin erhalten, wenn man von der Amidodiphenylamindisulfosäure (die z. B. durch Umsetzung der Nitrochlorbenzolsulfosäure mit Metanilsäure entsteht) oder ihren Homologen ausgeht.

Beispiel III.

34,4 kg Amidodiphenylamindisulfosäure werden mit 6,9 kg Natriumnitrit und der erforderlichen Menge Salzsäure diazotirt. Die dunkelgelbe klare Diazolösung lässt man in eine kalt gehaltene Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in Salzsäure unter gleichzeitigem Zulauf einer genügenden Menge Natriumacetatlösung, um sämmtliche Mineralsäure zu binden, einfliessen. Die Combination ist in kurzer Zeit beendet.

49,8 kg des so dargestellten Zwischenproductes werden in Soda gelöst, mit 6,9 kg Natriumnitrit versetzt und durch Einlaufenlassen in Salzsäure diazotirt. Die Diazoverbindung geht mit rothvioletter Farbe in Lösung. Durch Einfliessenlassen in eine stets mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 14,4 kg β-Naphtol in der entsprechenden Menge Natronlauge entsteht daraus ein schwarzer Farbstoff, der sich fast vollständig ausscheidet. Er stellt ein grünlich metallisch glänzendes Pulver dar und färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Farbstoff	Aussehen	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Auf Zusatz von Wasser	Färbt Wolle in saurem Bade
p-Amidodiphenylamin-monosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure Nevile-Winther	kupfer-glänzendes Pulver	dunkelblau, durch Säuren indigoblau	gelbgrün, beim Stehen oder Erwärmen roth	indigoblauer Niederschlag	blau-schwarz
p-Amidodiphenylamin-monosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-β-naphtoldisulfosäure R	metallisch-glänzendes Pulver	blauschwarz	olivgrün, beim Stehen rothviolett	violetter Niederschlag	schwarz
p-Amidophenyl-o-tolyl-aminmonosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure Nevile-Winther	bronze-glänzendes Pulver	dunkelblau	grün, beim Stehen violett	blau-schwarzer Niederschlag	schwarz
p-Amidophenyl-o-tolyl-aminmonosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-β-naphtoldisulfosäure R	dunkel kupfer-glänzendes Pulver	blauschwarz	olivgrün, beim Stehen rothviolett	violetter Niederschlag	schwarz
p-Amidophenyl-p-tolyl-aminmonosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure Nevile-Winther	bronze-glänzendes Pulver	indigoblau	grün, beim Erwärmen blauschwarz, dann tiefblau	blauer Niederschlag	tief-schwarz
p-Amidophenyl-p-tolyl-aminmonosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-β-naphtoldisulfosäure R	metallisch-glänzendes Pulver	dunkelblau-roth, durch Säure indigoblau	bläulichgrün, beim Erwärmen blaugrün, dann indigoblau	indigoblauer Niederschlag	grün-schwarz
p-Amidophenyl-m-xylyl-aminmonosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure Nevile-Winther	bronze-glänzendes Pulver	dunkelblau	olivgrün, beim Stehen oder Erwärmen blauschwarz	violett-schwarzer Niederschlag	schwarz
p-Amidophenyl-m-xylyl-aminmonosulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-β-naphtoldisulfosäure R	schwarzes Pulver	dunkel-schwarz-violett	olivgrün, beim Stehen schmutzig-violett	violetter Niederschlag	schwarz
p-Amidodiphenylamin-disulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-α_1-naphtol-α_2-monosulfosäure Nevile-Winther	metallisch-glänzendes Pulver	dunkelblau	olivgrün, beim Stehen violett	violett-schwarzer Niederschlag	schwarz
p-Amidodiphenylamin-disulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-β-naphtoldisulfosäure R	schwarzes Pulver mit Kupferglanz	indigoblau	olivgrün, beim Erwärmen blaugrün, dann indigoblau	rein blauer Niederschlag	grün-schwarz
p-Amidodiphenylamin-disulfosäure-azo-α-naphtylamin-azo-β-naphtol	grünlich metallisch-glänzendes Pulver	violettroth	dunkel-violett	rothvioletter Niederschlag	blau-schwarz

Die Eigenschaften der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe ergeben sich aus nebenstehender Zusammenstellung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von schwarzen Disazofarbstoffen mit α-Naphtylamin in Mittelstellung, gekennzeichnet durch die Anwendung von Sulfosäuren des p-Amidodiphenylamins bezw. dessen Homologen als erste Componente und den Naphtolen bezw. deren Sulfosäuren als Endcomponente.
2. Als besondere Ausführungsform des in 1. beanspruchten Verfahrens die Herstellung von schwarzen Disazofarbstoffen unter Anwendung von p-Amidodiphenylaminmonosulfosäure, p-Amidophenyl-o-tolylaminmonosulfosäure, p-Amidophenyl-p-tolylaminmonosulfosäure, p-Amidophenyl-m-xylylaminmonosulfosäure, p-Amidodiphenylamindisulfosäure als erste Componente und α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, bezw. sofern an erster Stelle eine Disulfosäure zur Verwendung gekommen ist, β-Naphtol als endständige Componente.

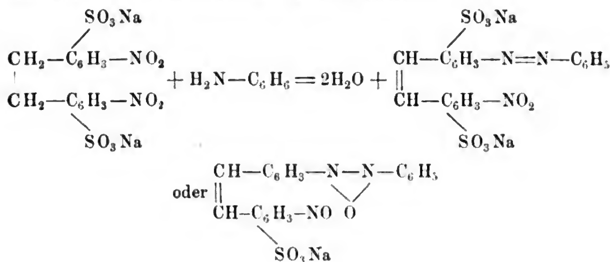
Nr. 101760. Cl. 22. Darstellung von gelben bis orange Farbstoffen aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Zusatz zum Patente Nr. 100613 vom 18. Juli 1897.

Vom 24. August 1897.

Die p-Dinitrodibenzyldisulfosäure lässt sich ausser mit den im Hauptpatent genannten Verbindungen leicht auch mit Anilin, seinen Homologen und Substitutionsproducten, wie Nitroderivaten und Sulfosäuren, unter dem Einfluss von Aetzalkalien condensiren. Die so erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle grünstichig gelb. Die Condensation erfolgt im Verhältniss von 1 Mol. Dinitrodibenzyldisulfosäure zu 1 Mol. Base, und es wird vermuthlich die Bildung des Anilinderivates z. B. nach folgender Gleichung erfolgen:



Zum Unterschiede von dem ohne Anilin entstehenden Farbstoffe wird das neue Product aus concentrirter Lösung durch Mineralsäuren leicht in dunkelbraunen Flocken gefällt; bei der Reduction wird der Farbstoff in Diamidostilbendisulfosäure und Anilin gespalten.

Beispiel: 12 kg dinitrodibenzylsulfosaures Natron werden in 200 Liter heissem Wasser gelöst und mit 2,5 kg Anilin und 50 kg Natronlauge von 40° Bé. versetzt. Man hält die Temperatur unter fortwährendem Rühren ca. eine Stunde auf 80° C., neutralisirt hierauf die überschüssige Lauge mit Salzsäure, versetzt mit 50 kg Kochsalz und filtrirt den Farbstoff ab.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle, sowie auch Wolle und Seide grünstichig gelb. Die Färbungen besitzen hervorragende Echtheit.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist orange gefärbt.

Es wurden noch folgende Farbstoffe dargestellt: p-Dinitrodibenzyldisulfosäure condensirt mit:

	Nuance
o-Toluidin	grünlichgelb,
m-Toluidin	grünlichgelb,
p-Toluidin	goldgelb,
m-Xylidin	goldgelb,
ψ-Cumidin	röthlich goldgelb,
m-Nitranilin	goldgelb,
m-Sulfanilsäure	grünlichgelb,
p-Sulfanilsäure	grünlichgelb.

Sämmtliche Farbstoffe lösen sich in concentrirter Schwefelsäure orangegelb. Die beiden letzten eignen sich ihrer sehr leichten Löslichkeit wegen mehr für Wolle und Seide als für ungebeizte Baumwolle.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 100613 zur Darstellung von gelben Farbstoffen, darin bestehend, dass p-Dinitrodibenzyldisulfosäure bei Gegenwart von Alkalilauge in der Wärme mit folgenden Verbindungen in Reaction gebracht wird:

Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Nitranilin, m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure.

Nr. 101861. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber substantiver Disazofarbstoffe aus p-Diamidodibenzyldisulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

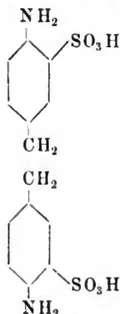
Vom 22. Januar 1898.

Während die bisher bekannt gewordenen Tetrazofarbstoffe aus p-Diaminen der Benzidinreihe und Nitro-m-phenylendiamin bezw. Nitro-m-toluylendiamin Baumwolle in Orangetönen anfärben (vgl. die Patent-

schriften Nr. 80973 und Nr. 83534), hat sich gezeigt, dass die Tetrazoverbindung der Diamidobenzyldisulfosäure (erhalten durch Reduction der nach den Ber. 30, 3099 beschriebenen Dinitrodibenzyldisulfosäure) beim Kuppeln mit 2 Mol. der genannten Componenten rein gelbe Farbstoffe liefert, welche eine grosse Affinität zur Baumwollfaser besitzen und sich durch die Klarheit, Säure- und Alkaliechtheit ihrer auf ungebeizter Baumwolle erhältlichen Nuancen auszeichnen.

Dass bei diesem Verfahren gelbe substantive Baumwollfarbstoffe entstehen würden, war um so weniger vorauszusehen, als bereits die nach der Patentschrift Nr. 39381 aus dem unsulfirten Diamidodibenzyl erhältlichen Tetrazofarbstoffe nach der Mittheilung Friedländer's (Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1, 465) „fast gar keine Affinität zu ungebeizter Baumwolle" zeigen, und bekanntlich der Eintritt von Sulfogruppen in derartige p-Diamine deren Verwendbarkeit zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen (vgl. Benzidin — Benzidindisulfosäure) noch wesentlich vermindert.

Beispiel: 37 kg Diamidodibenzyldisulfosäure der Formel



werden in üblicher Weise mit 14 kg Natriumnitrit und 45 kg Salzsäure (36,5 Proc. HCl) tetrazotirt. In die so erhaltene Tetrazolösung lässt man unter gutem Rühren eine kochende Lösung von 35 kg Nitro-m-phenylendiamin (Ber. 7, 1259) in 1500 Liter Wasser und 35 kg Salzsäure (36,5 Proc. HCl) einlaufen und hält die Temperatur des Reactionsgemisches etwa sechs Stunden bei ca. 60°. Nach Ablauf dieser Zeit filtrirt man die ausgeschiedene Farbstoffsäure ab und löst sie in heisser Sodalösung. Die so erhaltene Lösung des Farbstoffes wird mit heisser Kochsalzlösung gefällt und der ausgeschiedene Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren gelben Nuancen an, welche durch Säuren und Alkalien nicht verändert werden.

Bei Ersatz des Nitrophenylendiamins durch Nitro-m-toluylendiamin (Ber. 8, 1211 und 3, 219) wird ein sehr ähnliches Product erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man tetrazotirte p-Diamidodibenzyldisulfosäure mit Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin kuppelt.

Nr. 101917. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber wasch- und lichtechter Azofarbstoffe aus β-Diketonen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 99381 vom 2. Juli 1897.

Erstes Zusatzpatent: D. R.-P. Nr. 100612.

Vom 6. August 1897.

In dem Patente Nr. 99381 sind grünstichig gelbfärbende Disazokörper beschrieben, welche durch Kuppeln verschiedener Tetrazokörper mit solchen Derivaten des β-Ketonaldehyds, — $CH_3.CO.CH_2.COH$, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder die Anilidogruppe ersetzt ist, erhalten wurden.

Es hat sich gezeigt, dass ebensolche Farbstoffe erhalten werden, wenn die genannten Diketone mit Tetrazostilbendisulfosäure oder Diazoazobenzolsulfosäure bezw. -disulfosäure gekuppelt werden.

Die Darstellungsweise der Farbstoffe mit diesen Componenten ist die gleiche, wie sie in den Beispielen des Patentes Nr. 99381 näher erläutert ist.

Die Farbstoffe können auch auf dem in dem Zusatzpatente Nr. 100781 beschriebenen Wege erhalten werden, indem z. B. diazotirtes Amidoazobenzol mit Acetessigester gekuppelt und der erhaltene wasserunlösliche Körper durch Sulfurirung in einen Farbstoff verwandelt wird.

Die erhaltenen Farbstoffe färben alle in saurer Lösung Wolle gelb mit grünstichiger Nuance an. Die Derivate der Diamidostilbendisulfosäure zeigen Verwandtschaft zur ungebeizten vegetabilischen Faser.

Im trockenen Zustande sind die Farbstoffe gelborange, roth gefärbte, in Wasser leicht lösliche Pulver.

Die speciellen Eigenschaften der einzelnen Farbstoffe sind in der Tabelle auf folgender Seite genauer angegeben.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent Nr. 99381 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die dort genannten Derivate des β-Ketonaldehyds mit Tetrazostilbendisulfosäure, Diazoazobenzolmonosulfosäure, Diazoazobenzoldisulfosäure bezw. mit den entsprechenden, nicht sulfurirten Diazoverbindungen in Reaction bringt und bei Benutzung der nicht sulfurirten Diazokörper die erhaltenen Producte nachträglich sulfurirt.

	Aussehen des festen Farbstoffes	Wässerige Lösung	Auf Zusatz von NH_3	Auf Zusatz von NaOH	Lösung in conc. H_2SO_4	Dieselbe auf Zusatz von Wasser	Lösung in conc. H_2SO_4, gelinde erwärmt
			Tetrazobenzoldisulfosäure + 2 Mol.				
Acetessigester	gelbbraun	leicht löslich, grünlichgelb	bräunlichgelb	bräunlichgelb	rein gelb	grünlichgelbe Lösung	unverändert
Acetessiganilid	röthlichgelbbraun	nicht leicht löslich, grünlichgelb	gelbe Abscheidung	unverändert	röthlichgelb	bräunlichgelb	braungelb
Acetessig-o-toluidid	—	—	—	—	—	—	—
Acetessig-p-toluidid	—	—	—	—	braungelb	—	röthlichbraun
Acetylaceton	ziegelroth	nicht leicht löslich, grünlichgelb	orangegelb	orangegelb	orangegelb	orangegelbe Flocken	bräunlichgelb
Benzoylaceton	braunroth, krystallinisch	leicht löslich, grünlichgelb	röthlichbraun	röthlichbraun	bräunlichorange	grünlichbraune Flocken	unverändert
			Diazoazobenzolmonosulfosäure + 1 Mol.				
Acetessigester	gelb	sehr leicht löslich, grünlichgelb	roth	fuchsinroth	orangeroth	gelbe Lösung	unverändert
Acetessiganilid	orangegelb	leicht löslich, gelb	unverändert	rothe Abscheidung	blauroth	—	rothviolett
Acetessig-o-toluidid	—	—	—	orangerothe Abscheidung	—	—	—
Acetessig-p-toluidid	orangeroth	schwer löslich, gelb	—	gelbe Abscheidung	—	—	—
Acetylaceton	—	leicht löslich, gelb	bräunlichroth	bräunlichroth	orangeroth	gelbe Lösung	roth
Benzoylaceton	—	—	violettroth	violett, braunroth	blauroth	—	unverändert
			Diazoazobenzoldisulfosäure + 1 Mol.				
Acetessigester	gelb	sehr leicht löslich, grüngelb	bräunlichgelb	kirschroth	roth	grüngelb	unverändert
Acetessiganilid	braungelb	nicht leicht löslich, grüngelb	röthlichbraungelb	bordeauxroth	fuchsinroth	grüngelbe Flocken	violettroth
Acetessig-o-toluidid	—	—	—	—	—	—	—
Acetessig-p-toluidid	—	—	—	braunroth	—	—	—
Acetylaceton	gelbbraun	—	—	—	roth	röthlichgelbe Flocken	unverändert
Benzoylaceton	braun	leicht löslich, grüngelb	braun	blauroth	bläulichroth	braungelb	—

Nr. 101918. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung eines orangegelben Farbstoffes.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 8. Januar 1898.

Das vorliegende Verfahren bezweckt die Herstellung eines orangegelben Farbstoffes durch Einwirkung von β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure auf Phenylhydrazinsulfosäure.

Zincke und Thelen (Ber. **17**, 1809, sowie **21**, 2203) haben zwar bereits β-Oxy-α-naphtochinon bezw. dessen Benzylidenverbindungen mit dem Phenylhydrazin selbst condensirt, doch eignen sich diese Producte in Folge ihrer Schwerlöslichkeit nicht zur Verwerthung als Farbstoffe. Ueber die Einwirkung der Sulfosäure des Phenylhydrazins auf Derivate des β-Oxy-α-naphtochinons ist noch nichts bekannt geworden.

Wie festgestellt wurde, verläuft die Einwirkung von Hydrazinen auf β-Oxynaphtochinon selbst zudem keineswegs ganz glatt, und die Farbstoffe, welche man hierbei erhält, sind nicht so farbkräftig und besitzen bei Weitem nicht die gleichen brillanten Nuancen als die Producte, welche sich aus gewissen substituirten Oxynaphtochinonen herstellen lassen. So ergeben beispielsweise Phenylhydrazinsulfosäure und β-Oxynaphtochinon in wenig befriedigender Ausbeute ein gelbbraunes, farbschwaches Product, während nach dem vorliegenden Verfahren bei Anwendung von β-Oxynaphtochinonsulfosäure unter gleichen Umständen ein kräftiger klarer gelber Farbstoff entsteht. Vermuthlich ist dieses verschiedene Verhalten darauf zurückzuführen, dass in dem einen Falle die 3-Stellung im Chinonkern unbesetzt, im anderen Falle aber durch substituirende Gruppen besetzt ist.

Beispiel: 27,6 kg β-oxy-α-naphtochinonsulfosaures Natrium werden in ca. 840 Liter Wasser bei 60° gelöst; hierzu giebt man eine Lösung von 17,8 kg Phenylhydrazinsulfosäure in 560 Liter Wasser und setzt 14 kg Natriumacetat zu. Man erwärmt zunächst circa sechs Stunden auf 40 bis 45°, dann steigert man die Temperatur auf 80° und salzt den gebildeten Farbstoff mit Kochsalz aus. Er löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe auf, während er in Alkohol nur mässig löslich ist. Concentrirte Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung des Farbstoffes eine gelatinöse orangefarbene Fällung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit eosinrother Farbe auf. Er färbt Wolle in saurem Bade kräftig orangegelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines orangegelben Farbstoffes durch Einwirkung von β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure auf Phenylhydrazinsulfosäure.

Nr. 102070. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines röthlichgelben Farbstoffes.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 8. Januar 1898.

Zincke und Thelen (Ber. **17**, 1809, sowie **21**, 2203) haben β-Oxy-α-naphtochinon bezw. dessen Benzylidenverbindungen mit dem Phenylhydrazin selbst condensirt. In Folge ihrer Schwerlöslichkeit eignen sich die erhaltenen Producte jedoch nicht zur Verwerthung als Farbstoffe. Ueber die Einwirkung der Hydrazinsulfosäuren der Naphtalinreihe auf Derivate des β-Oxy-α-naphtochinons ist noch nichts bekannt geworden.

Es wurde gefunden, dass ein werthvoller Farbstoff von grosser Farbstärke und gutem Egalisirungsvermögen entsteht, wenn man das Hydrazin der Amidonaphtoldisulfosäure H einwirken lässt auf β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure.

Beispiel: Das Hydrazin aus 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H wird in Wasser unter Zusatz von 14 kg Natriumacetat gelöst und zu einer Lösung von 27,6 kg β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure in 800 Liter Wasser gegeben. Man erwärmt zunächst mehrere Stunden auf 40 bis 50°, steigert alsdann die Temperatur auf 80° und schlägt den gebildeten Farbstoff durch Kochsalz nieder. Derselbe färbt Wolle in saurer Flotte gelblichroth. Er ist leicht löslich in Wasser mit rother Farbe, fast unlöslich in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung fällt concentrirte Salzsäure bräunlichrothe Flocken. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violettroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelblichrothen Farbstoffes durch Einwirkung von β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure auf das Hydrazin der Amidonaphtoldisulfosäure H.

Nr. 102071. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 8. Januar 1898.

Das vorliegende Verfahren bezweckt die Herstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Nitro-β-oxy-α-naphtochinon auf Phenylhydrazinsulfosäure. Zincke und Thelen (Ber. **18**, 1809, sowie **21**, 2203) haben zwar bereits β-Oxy-α-naphtochinon bezw. dessen Benzylidenverbindungen mit dem Phenylhydrazin selbst condensirt, und Kostanecki hat den von Zincke und Thelen hergestellten Körper durch Nitrosiren in das von ihm als „Nitrosophenylazonaphtoresorcin“ bezeichnete Product übergeführt (Ber. **22**, 3165). In Folge ihrer

Schwerlöslichkeit eignen sich diese Producte jedoch nicht zur Verwerthung als Farbstoffe. Ueber die Einwirkung der Sulfosäure des Phenylhydrazins auf Derivate des β-Oxy-α-naphtochinons ist noch nichts bekannt geworden.

Wie sich gezeigt hat, verläuft die Einwirkung von Hydrazinen auf β-Oxynaphtochinon selbst zudem keineswegs ganz glatt, und die Farbstoffe, welche man hierbei erhält, sind nicht so farbkräftig und besitzen bei Weitem nicht die gleichen brillanten Nuancen als die Producte, welche sich aus gewissen substituirten Naphtochinonen herstellen lassen. So ergeben z. B. Phenylhydrazinsulfosäure und β-Oxynaphtochinon in wenig befriedigender Ausbeute ein gelbbraunes, farbschwaches Product, während nach dem vorliegenden Verfahren bei Anwendung von Nitro-β-oxynaphtochinon unter gleichen Umständen ein kräftiger klarer gelber Farbstoff entsteht. Vermuthlich ist dieses verschiedene Verhalten darauf zurückzuführen, dass in dem einen Falle die 3-Stellung im Chinonkern unbesetzt, im anderen Falle aber durch substituirende Gruppen besetzt ist.

Beispiel: 21,9 kg Nitro-β-oxy-α-naphtochinon und 17,8 kg Phenylhydrazinsulfosäure werden in 1800 Liter Wasser suspendirt und unter Rühren so lange auf 45° erwärmt, bis alle Hydrazinsulfosäure in Lösung gegangen ist. Alsdann setzt man 42 kg Natriumacetat zu, erwärmt auf 80° und salzt den gebildeten Farbstoff aus. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade rein grünstichig gelb. Er ist in Wasser leicht löslich mit gelber Farbe; in dieser Lösung erzeugt concentrirte Salzsäure eine gelatinöse, orangerothe Fällung. In Alkohol ist der Farbstoff wenig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit eosinrother Farbe auf.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Nitro-β-oxy-α-naphtochinon auf Phenylhydrazinsulfosäure.

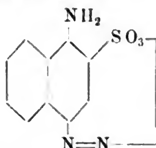
Nr. 102160. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure.

Levinstein Limited, Crumpsall Vale chemical Works in Manchester.

Vom 29. Mai 1896.

Die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure zeigt insofern ein anormales Verhalten gegen salpetrige Säure, als selbst überschüssige salpetrige Säure die Naphtylendiaminsulfosäure nicht in eine Tetrazo-, sondern nur in eine Diazoamidosäure überführt; es lassen sich daher Tetrazofarbstoffe aus ihr — abweichend von den isomeren Naphtylendiaminsulfosäuren der Patentschrift Nr. 84627 und der amerikanischen Patentschrift Nr. 472721 — nur in zwei auf einander folgenden Operationen gewinnen.

Die durch Diazotirung entstehende Diazoamidosäure besitzt wahrscheinlich die nachstehende Constitution:



da beim Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure zurückgebildet wird.

In den durch Kuppelung dieser Diazoamidosäure mit Aminen und Phenolen entstehenden Amidoazofarbstoffen lässt sich dann, sowohl in Substanz, als auch auf der Faser, die zweite noch intacte Amidogruppe der Naphtylendiaminsulfosäure in üblicher Weise leicht diazotiren und combiniren.

Die Nuancen der bei der ersten Combination gebildeten Amidoazofarbstoffe variiren je nach Wahl des Componenten vom Gelb über Blau bis zu Tiefschwarz.

Die freie Amidogruppe verleiht ihnen eine volle, tiefe Nuance und ausserordentliche Farbstärke.

Die aus diesen Amidoazofarbstoffen durch nochmaliges Diazotiren und Combiniren gebildeten Disazofarbstoffe färben die thierische Faser meist blau bis tief grünschwarz, während die Farbstoffe der Patentschrift Nr. 84627 gelb bis scharlachroth, diejenigen der amerikanischen Patentschrift Nr. 472721 gelb bis violett färben.

So färbt z. B. der Farbstoff aus der Naphtylendiamindisulfosäure der Patentschrift Nr. 61174 und 2 Mol. Schaeffer'scher Säure Wolle im sauren Bade bordeaux-bläulich, derjenige aus der Naphtylendiaminsulfosäure der Patentschrift Nr. 84627 und 2 Mol. Schaeffer'scher Säure Wolle im sauren Bade scharlachroth. Der entsprechende Farbstoff aus der vorliegenden Naphtylendiaminsulfosäure erzeugt dagegen rein blaue bis tief blauschwarze Nuancen. Gerade das eigenthümliche Verhalten der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure, nur schrittweise diazotirbar zu sein, gestattet die Darstellung einer Reihe gemischter Disazofarbstoffe aus Naphtolen, Naphtylaminen und deren Sulfosäuren von vorzüglichen Färbeeigenschaften, die auf anderem Wege technisch schwierig oder gar nicht darstellbar wären.

Sie besitzen hervorragend grünstichige Nuancen, die auch bei künstlichem Lichte ihre volle Schönheit behalten, ausserdem grosse Farbstärke, absolute Walk- und grosse Lichtechtheit.

Die Diazotirung der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure ist auf dem allgemein üblichen Wege (in salzsaurer Lösung) technisch kaum durchführbar, sie gelingt jedoch leicht und quantitativ in einer mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung.

Beispiel I.

24 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure werden unter Zusatz der molecularen Menge Alkali in der ungefähr 15 fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung stark mit Eis gekühlt, mit ca. 100 kg 30 proc. Essigsäure angesäuert und dann auf einmal mit einer wässerigen Lösung von 7,2 kg Nitrit versetzt. Nach mehrstündigem Rühren ist die Säure vollständig in die schwer lösliche, gelb bis braun gefärbte Diazoverbindung übergeführt, welche man zweckmässig abfiltrirt.

Beispiel II.

Amidoazofarbstoff aus Diazoamidonaphtalinmonosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R.

Die nach Beispiel I erhaltene, 7,2 kg Nitritgehalt entsprechende Menge Diazoverbindung wird in eine stets mit Soda alkalisch zu haltende Lösung von 35 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R eingetragen. Die Combination beginnt alsbald und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Die Isolirung des Farbstoffes geschieht in der üblichen Weise. Er färbt Wolle im sauren Bade violettblau bis tiefschwarz.

Ersetzt man in diesem Beispiel die β-Naphtoldisulfonsäure R durch äquivalente Mengen α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Nevile-Winther), β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer), Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, Chromotropsäure (Patent Nr. 67563), Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062), Amidonaphtolsulfosäure γ u. s. w., so erhält man folgende Resultate:

Diazoamidonaphtalinmonosulfosäure +	β-Naphtol	rothviolett
	α-Naphtol	braun
	β-Naphtylamin	braunroth
	Phenol	gelbbraun
	Salicylsäure	„
	Resorcin	rothbraun
	α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	violettschwarz
	β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	„
	β-Oxynaphtolsäure, Schmelzp. 216° C.	„
	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	blauschwarz
	Chromotropsäure (Patent Nr. 67563)	reinblau
	Amidonaphtolsulfosäure γ	blauschwarz
	Amidonaphtoldisulfosäure H (Patent Nr. 67062)	reinblau

Beispiel III.

Disazofarbstoff. Naphtylendiaminsulfosäure < R-Salz I / β-Naphtol II.

Die nach Beispiel II erhaltene, 7,2 kg entsprechende Menge Amidoazofarbstoff aus einseitig diazotirter $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure und R-Salz wird in der ungefähr 20 fachen Menge Wasser gelöst, auf ca. 5° C. abgekühlt, mit 70 kg Salzsäure (8° B.) angesäuert

und allmälig mit einer Lösung von 7,2 kg Nitrit versetzt. Nach mehrstündigem Rühren ist die anfangs tiefblaue Farbstofflösung vollständig in die schön carmoisinroth gefärbte Diazoverbindung umgewandelt. Dieselbe wird in eine alkalische Lösung von 14,5 kg β-Naphtol eingetragen, wobei ein Ueberschuss von caustischen Alkalien zu vermeiden ist. Es entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der in üblicher Weise aufgearbeitet wird. Er färbt thierische Faser in hellen Tönen reinblau, in dunkeln tief blauschwarz, welche einen hohen Grad von Walkechtheit besitzen. Die auf Chrombeizen erzeugten, sowie die nachträglich mit Chromsalzen behandelten, in saurer Flotte erhaltenen Färbungen sind absolut walkecht. Ersetzt man das R-Salz und β_1-Naphtol durch die in nachstehender Tabelle aufgezählten Componenten, so erhält man folgende Resultate:

Naphtylendiaminsulfosäure

combinirt in erster Stelle	combinirt in zweiter Stelle	färbt
R-Salz	α-Naphtol	blau bis blauschwarz
"	α-Naphtylamin	tiefschwarz
"	β-Naphtylamin	grünschwarz
"	m-Toluylendiamin	tiefschwarz
"	Resorcin	blau
"	$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	"
"	β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	blauschwarz
"	β-Naphtoldisulfosäure R	grünblau
"	β-Oxynaphtoësäure, Schmelzp. 216° C.	blauschwarz
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	β-Naphtol	blau bis blauschwarz
"	β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	blauschwarz
β-Naphtol, sulfonirt	β-Naphtol, sulfonirt	grünlichblau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	β-Naphtol	schwarz

Dabei sei noch bemerkt, dass man Naphtole und Naphtolsulfosäuren am besten in sodaalkalischer, Naphtylamine und Naphtylaminsulfosäuren dagegen vortheilhaft in schwach essigsaurer Lösung kuppelt.

Amidoazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure +	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Dieselbe mit Tropfen HCl	Lösung in H_2SO_4	Färbt Wolle im sauren Bade
m-Phenylendiamin	grün	braunroth	brauner Niederschlag	blauroth	dunkelbraun
m-Toluylendiamin	rothbraun	braunroth	brauner Niederschlag	carmoisinroth	rothbraun
α-Naphtylamin	braun	roth	violetter Niederschlag	violett	roth
β-Naphtylamin	roth	roth	braunrother Niederschlag	violett	roth

Amidoazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure +	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Dieselbe mit Tropfen HCl	Lösung in H_2SO_4	Farbt Wolle im sauren Bade
Phenol	braun	gelb	kornblumenblau	carmoisinroth	gelb
Resorcin	braunschwarz	rothbraun	blau	rothbraun	dunkelbraun
α-Naphtol	schwarzbraun	braun	dunkelbrauner Niederschlag	blau	schwarzbraun
β-Naphtol	grünschwarz	blauviolett	rother Niederschlag	rothblau	violettblau
β-Oxynaphtoësäure	schwarz, kupferglänzend	violettblau	blauer Niederschlag	carmoisinroth	rothbraun
Naphthionsäure	roth	hellroth	grau	braunroth	roth
Amido-F-Säure	braun	gelbroth	braunroth	braun	gelbroth
α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	schwarz	rothblau	rother Niederschlag	carmoisinroth	violettschwarz
α-Naphtoldisulfosäure 1:4:8	braun	rothviolett	blauer Niederschlag	carmoisinroth	rothviolett
β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer)	schwarz	rothviolett	rothbraun	roth	rothschwarz
Naphtol-F-Säure	schwarz	rothblau	violettrother Niederschlag	carmoisinroth	rothschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	blauschwarz	violettblau	rothblau	carmoisinroth	blau bis blauschwarz
Dioxynaphtalinsulfosäure R	schwarz	blau	braunroth	blauviolett	violettblau
Dioxynaphtalinsulfosäure G	grauschwarz	rothblau	roth	blau	rothblau
Chromotropsäure	grauschwarz	blau	violetter Niederschlag	reinblau	reinblau
Amidonaphtolsulfosäure γ	schwarz	rothblau	rothviolett	violett	schwarz
Amidonaphtoldisulfosäure H	braunschwarz	blau	braunroth	carmoisinroth	reinblau

Tetrazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure +	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Dieselbe mit einigen Tropfen HCl	Lösung in H_2SO_4	Färbt Wolle im sauren Bade
n< R-Salz / R-Salz	blauschwarz	blau	unverändert	grün	blau bis blauschwarz
n< Schaeffersalz / Schaeffersalz	kupferroth	blau	unverändert	blaugrün	blauschwarz
n< β-Naphtol / β-Naphtol sulfonirt	schwarz	blau	unverändert	blau	violettschwarz
n< R-Salz / m-Toluylendiamin	schwarz	graublau	unverändert	grün	tiefschwarz

Tetrazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylen-diamin-β_1-sulfosäure +	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Dieselbe mit einigen Tropfen H Cl	Lösung in H_2SO_4	Färbt Wolle im sauren Bade
n < R-Salz / α-Naphtylamin	schwarz	blau	grünblauer Niederschlag	grünblau	blau-schwarz
n < R-Salz / β-Naphtylamin	schwarz	blaugrün	blau	blaugrün	grün-schwarz
n < R-Salz / Resorcin	kupfer-roth	violett	blau	grün	violett-schwarz
n < R-Salz / α-Naphtol	schwarz	blau	unverändert	blau	dunkel-blau
n < R-Salz / β-Naphtol	kupfer-roth	blau	unverändert	blaugrün	blau bis blau-schwarz
n < R-Salz / Naphthionsäure	schwarz	violett-blau	blaugrün	blau	roth-schwarz
n < R-Salz / Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	kupfer-roth	grünblau	blauer Niederschlag	grünblau	blau-schwarz
n < R-Salz / Schaeffersalz	kupfer-roth	blau	grünblau	grün	blau bis blau-schwarz
n < R-Salz / β-Oxynaphtoë-säure	kupfer-roth	blau	violett	grünblau	violett-schwarz
n < Schaeffersalz / β-Naphtol	braun-roth	rothblau	unverändert	blaugrün	blau bis blau-schwarz
n < Dioxy-G-salz / β-Naphtol	schwarz	violett-blau	violett-blauer Niederschlag	blau	blau
n < Dioxy-G-salz / β-Naphtylamin	schwarz	blau	blauer Niederschlag	grünblau	grün-schwarz

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure diazotirt und die so gewonnene Diazoamidonaphtalinsulfosäure mit Aminen, Diaminen, Phenolen, Amidophenolen, Dioxykörpern der Benzol- und der Naphtalinreihe, sowie den Sulfo- und Carbonsäuren dieser Componenten paart.
2. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Tetrazofarbstoffen der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die nach Anspruch 1. dargestellten Combinationen mit Oxykörpern und substituirten Amidokörpern, welche noch eine der Amidogruppen der Naphtylendiaminsulfosäure im freien Zustande enthalten, diazotirt und dann die so gewonnenen Diazoazofarbstoffe mit Aminen, Phenolen, Diaminen, Amidophenolen, Dioxykörpern der Benzol- und Naphtalinreihe,

sowie den Sulfo- und Carbonsäuren dieser Componenten zu Tetrazofarbstoffen kuppelt.

3. Als besondere Ausführungsformen des Anspruches 1. die folgenden Combinationen:

1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure und

1 Mol. m-Phenylendiamin,
1 „ m-Toluylendiamin,
1 „ α-Naphtylamin,
1 „ β-Naphtylamin,
1 „ Phenol,
1 „ Resorcin,
1 „ α-Naphtol,
1 „ β-Naphtol,
1 „ β-Oxynaphtoësäure,
1 „ Naphthionsäure,
1 „ β-Naphtylamin-F-Säure (Patent Nr. 43740),
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),
1 „ α_1-Naphtol-α_2-α_4-disulfosäure,
1 „ Schaeffer's Naphtolsulfosäure,
1 „ β-Naphtolsulfosäure F (Patent Nr. 42112),
1 „ β-Naphtoldisulfosäure R,
1 „ Dioxynaphtalinmonosulfosäure R,
1 „ Dioxynaphtalinmonosulfosäure G,
1 „ Chromotropsäure (unter Benutzung des Patentes Nr. 69095),
1 „ γ-Amidonaphtolsulfosäure (unter Benutzung des Patentes Nr. 55024),
1 „ Amidonaphtoldisulfosäure H (unter Benutzung des Patentes Nr. 62368 und Nr. 75015).

4. Als besondere Ausführungsformen des Anspruches 2. die folgenden Combinationen:

1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure und

2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R,
2 „ β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer),
2 „ β-Naphtol (sulfonirt),
1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure, combinirt an erster Stelle mit β-Naphtoldisulfosäure R, combinirt an zweiter Stelle mit den folgenden Componenten:

m-Toluylendiamin,
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
Resorcin,
α-Naphtol,
β-Naphtol,

Naphthionsäure,
α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer),
Oxynaphtoësäure, Schmelzp. 216° C.,
combinirt an erster Stelle mit 1 Mol. β-Naphtolsulfosäure (Schaeffer), an zweiter Stelle mit 1 Mol. β-Naphtol; an erster Stelle mit 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, an zweiter Stelle mit 1 Mol. folgender Componenten:
β-Naphtol,
β-Naphtylamin.

Nr. 102317. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 86110 vom 29. April 1894.

Vom 11. December 1896.

Werden in dem Verfahren des Patentes Nr. 86110 an Stelle des dort aufgeführten p-Diamidodiphenylamins dessen Homologe, das Diamidophenyl-o-tolylamin oder Diamidodi-o-tolylamin verwendet, so erhält man Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften, welche sich vor jenen durch eine schönere, blauere Nuance auszeichnen. An dem Verfahren selbst wird bei Anwendung dieser Basen nichts geändert.

Beispiel: 23 kg Diamidoditolylamin, welches durch Reduction des bei der Oxydation von p-Toluylendiamin und o-Toluidin entstehenden Indamins gewonnen werden kann, werden in die Tetrazoverbindung übergeführt. Diese ist hellgelb, leicht löslich und wird durch Alkali roth gefärbt, analog dem Tetrazodiphenylamin.

Vermischt man die Tetrazoverbindung rasch mit der alkalischen Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure, so entsteht der Zwischenkörper, der sofort nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Hülfe von 7 kg Nitrit weiter diazotirt wird. Man setzt nun eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure und dann 14 kg m-Toluylendiamin hinzu.

Patentanspruch: Die weiteren Ausführungsformen des in dem Patent Nr. 86110 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Diamidophenyl-o-tolylamin oder Diamidodi-o-tolylamin an Stelle von Diamidodiphenylamin.

Nr. 102891. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung gemischter Azokörper.

Dr. Walther Löb in Bonn.

Vom 30. November 1897.

Während die glatte Reduction der Nitrokörper zu Azokörpern in alkalischer Lösung seit Langem bekannt ist, hat man bisher aus dieser

Erkenntniss noch kein Verfahren ableiten können, die gemischten Azokörper durch directe Reduction der Nitrokörper technisch herzustellen. Man bedient sich daher in der Technik hauptsächlich des Verfahrens der Diazotirung nach P. Griess.

Neben diesem bekannten Processe gelingt es nach einem in der Patentschrift Nr. 52839 beschriebenen, sowie von P. Jacobson (Ber. 28, 2541 u. f.) angewendeten Verfahren, durch Condensation von aromatischen Aminen mit aromatischen Nitrokörpern unter Verwendung von pulverisirtem Aetznatron bei ca. 180 bis 200° gemischte Azokörper darzustellen. So wurden o- und m-Methyl-o-azobenzol, sowie 2.4-Dimethylazobenzol, 4.3-Dimethylazobenzol nebst den diesen Substanzen entsprechenden Hydrazo- bezw. Benzidinverbindungen hergestellt.

Dieses Verfahren gründet sich demnach nicht auf reine Reduction, sondern vornehmlich auf Condensationsvorgänge zwischen Amido- und Nitrogruppen und darauf folgende Sauerstoffentziehung aus dem primär entstandenen Azoxykörper.

Bereits vor längerer Zeit ist es gelungen, nachzuweisen, dass m- und p-Nitrobenzoësäuren in alkalischer Lösung glatt zu den entsprechenden Azokörpern elektrolytisch reducirt werden können, ohne dass ein technisches Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung der gemischten Azokörper sich aus dieser Thatsache ableiten liess.

Auf Grund eines neuen Princips liess sich nun ein lediglich auf Reductionswirkungen beruhendes Verfahren experimentell durchführen welches nicht nur die Darstellung vieler bekannter gemischter Azokörper gestattet, sondern auch die Gewinnung solcher, die nach dem Griess'schen Verfahren nicht darstellbar sind, und mit Anwendung des Princips eine technisch neue Wirkung zu erzielen.

Das Verfahren beruht darauf, die Componenten der gemischten Azokörper in Form ihrer Nitroverbindungen als Ausgangsmaterialien zu einer gemeinsamen elektrolytischen Reduction zu wählen, welche völlig neue Gesichtspunkte in sich schliesst.

Denn nach Erkenntniss der Bedingungen, welche für die einzelnen Nitrokörper zu den Azokörpern führen und die von Fall zu Fall völlig verschieden sind, stellte sich die neue Aufgabe heraus, deren Lösung ohne Weiteres nicht vorauszusehen war, für das Gemisch verschiedener Nitrokörper:

1. Lösungen zu finden, die den Lösungsverhältnissen der verschiedenen Nitrokörper entsprechen,

2. die Bedingungen aufzufinden, die gleichzeitig die Reduction der verschiedenen Nitrokörper zu Azokörpern möglichst quantitativ auszuführen gestatten.

Diese neue Idee musste von Fall zu Fall zu verwirklichen gesucht werden. Die nöthigen Bedingungen sind in den Beispielen selbst angegeben.

Gleichzeitige Voraussetzung der Ausführung des Princips ist die Wahl der als Ausgangsmaterialien dienenden Nitrokörper in äquimolecularen Verhältnissen und die Auffindung so gearteter Lösungsmittel, dass unbeschadet der verschiedenen Löslichkeiten dieser Componenten und der vorschreitenden Reduction eine Störung des Gleichgewichts nicht eintritt. Auch diese Frage muss experimentell von Fall zu Fall ermittelt werden.

Gestattet somit einerseits das Verfahren, eine bekannte technische Wirkung in neuer Weise zu erreichen, so giebt es ausserdem noch die Möglichkeit, eine technisch neue Wirkung zu erzielen, da es die Darstellung gemischter Azokörper, deren Azobindung nicht an die o- und p-Stellung zur Amido- oder Hydroxylgruppe gebunden ist, wie bei dem Griess'schen Verfahren, sondern auch solcher mit m-Bindung in technischer Weise gestattet, wobei der Einfluss sonstiger Substituenten innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluss zu sein scheint. So gelang es, sowohl unsymmetrische Azokohlenwasserstoffe, wie auch anders substituirte Azoverbindungen darzustellen, deren typische Vertreter an einer Reihe von Beispielen erläutert sind.

Wählt man als einen der Ausgangscomponenten Nitraniline, so ist auch bei der elektrolytischen Reduction ein Condensationsvorgang zwischen Nitro- und Amidogruppe, sowie bei dem in der Patentschrift Nr. 52839 beschriebenen Verfahren, nicht ausgeschlossen, da bei Beendigung der Reaction die Nitrogruppe des Nitranilins auf alle Fälle zur Amidogruppe reducirt sein muss.

Um Klarheit zu gewinnen, ob auch hier ein reiner Reductionsvorgang vorlag, mussten besondere Versuche angestellt werden. Hierbei musste bei den Nitranilinen die Amidogruppe intact bleiben, da bei der Ersetzung des Wasserstoffes dieser Gruppe durch andere Radicale, wie Formyl, Acetyl etc., der Reductionsvorgang ohne Weiteres auf den der nicht amidirten Nitrobenzole zurückgeführt ist. Der typische Beweis lässt sich leicht dadurch führen, dass man z. B. Nitrotoluol in Gegenwart von Anilin der elektrolytischen Reduction unter den geeigneten Bedingungen unterwirft. Für den Fall einer Condensation zwischen Amido- und Nitrogruppe war das Methylazobenzol, für reine Reductionswirkung das Azotoluol selbst zu erwarten.

1. $C_6H_5NH_2 + O_2N.C_6H_4CH_3 + H_2 =$
$C_6H_5 - N = NC_6H_4CH_3 + 2H_2O.$

2. $CH_3.C_6H_4.NO_2 + O_2N.C_6H_4.CH_3 + 4H_2 =$
$CH_3C_6H_4N = N.C_6H_4.CH_3 + 4H_2O.$

Bei dem Versuch in alkoholisch-alkalischer Lösung wurde das Anilin unverändert wiedergewonnen, während man leicht das Azotoluol in reiner Form erhielt. Diese Versuche, welche unter Anwendung von o-Toluidin und Nitrobenzol, m- und p-Nitrotoluol ausgeführt wurden, zeigten das unzweideutige Ergebniss, dass in verdünnter alkalischer

Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Condensationsvorgänge zwischen Amido- und Nitrogruppe nicht auftreten.

Es liegt also in dem beschriebenen Processe ein Verfahren vor, welches lediglich durch Reduction zu unsymmetrischen Azokörpern führt, ein Vorgang, der durch keine sonstigen, zur Azoreduction brauchbaren und technisch verwerthbaren Mittel und Verfahren bisher erreicht wurde.

Die gemischten Azokörper sollen als Farbstoffe und Zwischenproducte der Farbstofffabrikation Anwendung finden.

Beispiele.

I. o-Toluol-azo-benzol.

13,7 Thle. o-Nitrotoluol werden mit 12,3 Thln. Nitrobenzol in 150 Thln. Alkohol und 50 Thln. Wasser unter Zusatz von 8 Thln. Natriumhydrat gelöst und unter Verwendung von Platin- oder Quecksilberelektroden bei 6,5 Volt Spannung mit einer Stromdichte von 0,8 bis 1 Ampère pro 100 cm^2 bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwickelung kathodisch elektrolysirt. Nach Uebersättigen mit Salzsäure und Verdünnen mit Wasser wird das entstandene rothe Oel abgehebert, getrocknet und durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Das Product ist völlig identisch mit dem in den Ber. **28**, 2544 beschriebenen o-Methylazobenzol.

II. p-Toluol-azo-m-benzoësäure.

3,4 Thle. p-Nitrotoluol, 4,2 Thle. m-Nitrobenzoësäure werden in 70 Thln. Alkohol und 30 Thln. Wasser, dem 4 Thle. Natriumhydroxyd zugesetzt sind, gelöst und unter Verwendung von Platin- oder Quecksilberkathoden bei 6 Volt Spannung mit 1,2 Ampère Stromdichte pro 100 cm^2 bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwickelung bei Zimmertemperatur elektrolytisch reducirt. Der durch Salzsäure gefällte Niederschlag wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Aether gereinigt.

Gelbe Blättchen, Schmelzp. etwa 190°.

III. Benzol-m-sulfo-azo-m-benzoësäure.

7 Thle. m-nitrobenzoësulfosaures Kalium, 4,2 Thle. m-Nitrobenzoësäure, 3 Thle. Kalihydrat in 150 Thln. Wasser gelöst, werden mit einer Stromdichte von 1,8 bis 2 Ampère pro 100 cm^2 bei 6 bis 7 Volt Spannung unter Verwendung von Platinelektroden bei Zimmertemperatur bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwickelung kathodisch elektrolysirt. Die resultirende klare, gelbrothe Lösung giebt mit Salzsäure einen rein gelben Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Säure bildet gelbe undeutliche Blättchen, die ohne zu schmelzen sich zersetzen.

Sie ist in Wasser sehr leicht löslich.

IV. p-Amidobenzolsulfo-azo-m-benzoësäure.

5,5 Thle. p-Nitranilinsulfosäure, 4,2 Thle. m-Nitrobenzoësäure werden in 350 Thln. Wasser unter Zusatz von 5 Thln. Natriumhydroxyd gelöst. Bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwickelung wird die Lösung unter Verwendung von Platinkathode mit einer Stromdichte von 1,5 Ampère pro 100 cm^2 bei 6 Volt Spannung bei Zimmertemperatur elektrolysirt. Die tiefgelb gefärbte Lösung giebt mit Salzsäure einen rein blutrothen Niederschlag, der nach starkem Abkühlen filtrirt wird. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand ebenso wie der erste Niederschlag aus Alkohol gereinigt. Durch Fällung mit Aether gewinnt man die Säure violettroth, durch Eindunstung der wässerigen Lösung rein roth.

V. p-Dimethylamidobenzol-azo-m-benzoësäure.

5 Thle. p-Nitrodimethylanilin und 5 Thle. m-Nitrobenzoësäure werden in 150 Thln. Methylalkohol gelöst und 3 Thle. Natriumhydroxyd in 20 Thln. Wasser hinzugefügt. Bei Verwendung von Platinelektroden der Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,8 Ampère pro 100 cm^2 und einer Spannung von 9 Volt bei Zimmertemperatur unterworfen, ergiebt sich nach beendigter Reduction eine rothe Lösung, aus der durch Salzsäure die bereits von Griess (Ber. **10**, 527) erhaltene Azodimethylamidobenzolbenzoësäure in gelborangerothen Kryställchen mit allen ihren Eigenschaften gefällt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gemischter Azokörper durch elektrolytische Reduction eines Gemisches zweier verschiedener Nitrokörper der Benzolreihe in alkalischer Lösung, in welcher die Nitroverbindungen in äquimolecularen Verhältnissen gelöst sind.
2. Anwendungsform des in Anspruch 1. genannten Verfahrens zur Elektrosynthese von o-Toluol-azo-benzol, p-Toluol-azo-m-benzoësäure, Benzol-m-sulfo-azo-m-benzoësäure, p-Amidobenzolsulfoazo-m-benzoësäure, p-Dimethylamidobenzol-azo-m-benzoësäure.

Nr. 102896. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 86110 vom 29. April 1894.

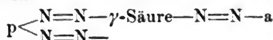
Vom 28. Juni 1895.

Die Farbstoffe des Patentes Nr. 86110 leiten sich von Zwischenkörpern folgender Constitution ab:

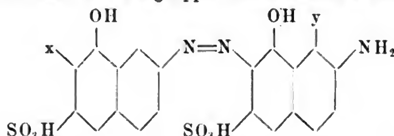


und entstehen aus diesen entweder durch directe oder nach nochmaliger Diazotirung erfolgende Combination mit Aminen und Phenolen. Nachdem es nun gelungen war, die Anordnung zu ermitteln, in der die einzelnen Componenten unter sich vereinigt sind, bot sich theoretisch die Möglichkeit, die Synthese der Farbstoffmolecüle in anderer Weise zu Stande zu bringen.

Statt den Complex:



mit 1 Mol. γ-Säure bei a zu vereinigen, konnte man zuvor die Combination γ-Säure—γ-Säure herstellen und nun den Tetrazokörper einwirken lassen. Doch lag dabei einmal die Gefahr vor, dass der Tetrazokörper statt in das erste (diazotirte) γ-Säure-Molecül in das zweite (combinirte) eingreift, denn die Combination γ-Säure—γ-Säure besitzt zwei für den Eintritt von Azogruppen offene Stellen x und y:



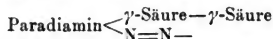
Dann aber hätte auch ein innerer Ring entstehen können, wie dies in der Patentschrift Nr. 86198 beschrieben ist. Die dort gemachte Angabe, dass bei der Vereinigung von 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. des Monoazofarbstoffes der oben genannten Zusammensetzung überhaupt keine Zwischenproducte, sondern sofort ringförmige Gebilde entstünden, erwies sich als unrichtig. Im ersten Augenblick entsteht glatt der reactionsfähige Zwischenkörper der oben angegebenen Constitution, der allerdings allmälig in einen nicht reactionsfähigen Körper übergeht. Während sofort nach der Combination von einem hinzugefügten Endcomponenten (z. B. β-Naphtolsulfosäure) 94 Proc. der theoretisch berechneten Menge absorbirt werden, braucht man nach drei Stunden zur Sättigung nur noch 45 Proc. dieser Menge, nach 20 Stunden aber nur noch 4 Proc.

Der Erfolg des Verfahrens war sonach nicht vorauszusehen. Insbesondere bot auch hierfür die englische Patentschrift Nr. 4460/1894 keinen Anhaltspunkt. In derselben sind auf S. 15 Farbstoffe erwähnt, welche aus der Combination von diazotirter Amidonaphtolsulfosäure G und 2R mit bestimmten, unter IId aufgeführten Körpern erhalten werden (s. S. 14, Z. 47). Unter IId sind erwähnt (S. 11, Z. 51): „m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, m-Amidocresol, Resorcin und Orcin.“

Die für das vorliegende Verfahren charakteristische Combination γ-Säure—γ-Säure ist in der genannten englischen Patentschrift überhaupt nicht angeführt.

Beispiel: 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure werden mit 7 kg Nitrit diazotirt und mit der gleichen Menge γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden; man giebt dann die aus 24,4 kg Dianisidin in bekannter Weise hergestellte Tetrazoverbindung hinzu. Es bildet sich momentan der Zwischenkörper, welcher dann weiter nach einem der Verfahren des Patentes Nr. 86110 verarbeitet wird.

Patentanspruch: Abänderung an dem Verfahren des Patentes Nr. 86110, darin bestehend, dass die Zwischenkörper



durch Combination von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. des in alkalischer Lösung gebildeten Farbstoffes aus gleichen Theilen diazotirter und nicht diazotirter γ-Amidonaphtolsulfosäure hergestellt werden.

Nr. 102898. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines substantiven Azofarbstoffes aus Amidonaphtoldisulfosäure H.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 7. Juli 1896.

Amidonaphtoldisulfosäure H und Tetrazodiphenyl lassen sich unter gewissen Bedingungen zu einem neuen blauen, direct ziehenden Baumwollazofarbstoff vereinigen, welcher gänzlich verschieden ist von denjenigen Azofarbstoffen, welche bisher aus den beiden genannten Componenten erhalten worden sind.

Lässt man auf das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer oder alkalischer Lösung hergestellte Zwischenproduct Aetzkali wirken, so verwandelt sich dies Zwischenproduct in kurzer Zeit in einen blauen Farbstoff von werthvollen technischen Eigenschaften.

Beispiel: 9,2 kg Benzidin werden auf die übliche Weise, aber unter Vermeidung eines bedeutenden Ueberschusses von Säure, tetrazotirt. In die kalte Lösung von etwa 500 Liter Volum lässt man eine gleichfalls kalte Lösung von 17,1 kg Mononatriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure H nebst 15 kg krystallisirtem Natriumacetat in etwa 1000 Liter Wasser unter gutem Rühren einfliessen. Es bildet sich dabei ziemlich schnell das braunviolette, schwer lösliche Zwischenproduct. Man lässt sechs bis zehn Stunden bei niedrigerer Temperatur rühren, setzt, nachdem man sich von der Abwesenheit von Tetrazodiphenyl überzeugt hat, eine kalte Lösung von 16 kg Aetznatron in 260 Liter Wasser zu und hält die Temperatur unter gutem Rühren bei ca. 5° C. Nach dem Hinzufügen der Natronlauge tritt ein geringes, rauschendes Schäumen ein, das Zwischenproduct löst sich auf und die

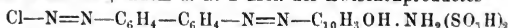
zunächst violette Farbe der Lösung geht nach und nach in eine rein blaue über. Alsdann erwärmt man die Lösung langsam auf 60°, stumpft etwa die Hälfte des angewendeten Aetznatrons mit verdünnter Salzsäure ab und fällt den noch immer in Lösung befindlichen Farbstoff mit Kochsalz aus.

In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften des gebildeten Farbstoffes in Vergleich gestellt mit denen des Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H, welcher unter der Bezeichnung Diaminblau BB im Handel ist und mit denen des Farbstoffes aus 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und 1 Mol. p-Oxy-p-diazodiphenyl, welcher durch Verkochen des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellt werden kann.

	p-Oxy-p-amido-diphenyl (diaz.) ⟶ H-Säure Pat. Nr. 60373	Benz. (tetraz.) < H-Säure (alk.) / H-Säure (alk.)	Farbstoff nach vorstehendem Verfahren
Aussehen des festen Farbstoffes	grauviolettes Pulver mit schwachem Bronzeglanz	Pulver mit grüngelbem Metallglanz	Pulver mit röthlichem Metallglanz
Löslichkeit in kaltem Wasser	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Nach Zusatz von NaOH	carmoisinroth	bläulichroth	reinblau
Farbe der wässerigen Lösung	violettroth	blauviolett	grünblau
Nach Zusatz von Wasser	rothvioletter Niederschlag	blauvioletter Niederschlag	graublauer Niederschlag
Directe Färbung auf Baumwolle	trüb rothviolett	röthlichblau	neutralblau
Diazotirung auf der Faser und Entwickelung mit Resorcin	trübes Grauviolett	olivegrün	graugrün

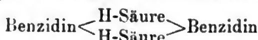
Bemerkenswerthe Vorzüge des nach dem vorliegenden Verfahren gebildeten Farbstoffes vor Diaminblau BB sind ferner die bedeutend grössere Wasser- und Seifechtheit, sowie die grössere Echtheit der mit Chromchlorid behandelten Färbung.

Ueber den molecularen Aufbau des Farbstoffes lassen sich genaue Angaben nicht machen. Die Annahme, dass ein intramolecularer Ringschluss stattfindet, indem z. B. 2 Mol. des Zwischenproductes



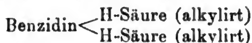
$$Cl-N=N-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_{10}H_3OH.NH_2(SO_3H)_2$$

zu einem ringförmigen Molecül von der Constitution

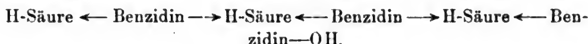


$$\text{Benzidin}<^{\text{H-Säure}}_{\text{H-Säure}}>\text{Benzidin}$$

zusammentreten, liegt nahe, ist aber nicht erwiesen; denn während des Ueberganges des rothvioletten Zwischenproductes in Gegenwart von Aetznatron in den reinblauen Farbstoff findet eine Entwickelung von Stickstoff statt. Gleichwohl enthält der Farbstoff kein zersetztes Zwischenproduct, bei welchem ein Hydroxyl an Stelle der einen Diazogruppe im Benzidin getreten ist, und auch eine Bildung von Diaminblau



ist ausgeschlossen, denn beide lassen sich durch Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung des Farbstoffes leicht erkennen. Möglich ist, dass einige Molecüle des Zwischenproductes ←— Benzidin —→ H-Säure sich in nachfolgender Weise zu einander reihen und die endständige Diazogruppe sich in ein Hydroxyl verwandelt unter Entwickelung von Stickstoff.



Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen, substantiven Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat und Soda vereinigt und weiter auf das gebildete Zwischenproduct Aetzkali einwirken lässt.

Nr. 103149. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituirten $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäuren.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 24. December 1895.

Wie die symmetrischen Disazofarbstoffe des Patentes Nr. 91506, erhalten durch Combination von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 2 Mol. alkylirter $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ-Säure), zeigen auch die damit erhaltenen gemischten Disazofarbstoffe wesentliche Unterschiede von den entsprechenden Producten aus der nicht alkylirten γ-Säure, sowie aus der Phenyl-γ-säure des Patentes Nr. 79014. Sie besitzen bessere Löslichkeit als die Producte aus der Phenyl-γ-säure, sowie wesentlich andere Töne. Die Nuancen der betreffenden Combinationen mit Benzidin-azo-salicylsäure z. B. sind die folgenden:

γ-Amidonaphtolsulfosäure (Patent Nr. 57857) violettstichig braun,
Phenyl-γ-säure (Patent Nr. 84859) graubraun,
Dimethyl-γ-säure gelbstichig catechubraun.

Der Einfluss, den die Alkylirung des γ-Säurerestes auf die Nuance der Farbstoffe ausübt, ist hier ganz charakteristisch, und der gelbstichig catechubraune Ton des letzteren Farbstoffes ist von grossem Werth.

Die gemischten Disazofarbstoffe, welche neben 1 Mol. einer alkylirten γ-Säure 1 Mol. der nicht alkylirten γ-Säure enthalten, unterscheiden sich von den entsprechenden Producten aus der Phenyl-γ-säure durch viel grössere Intensität und weit bessere Löslichkeit. Beim Entwickeln auf der Faser liefern sie andere Töne als die symmetrischen Farbstoffe des Patentes Nr. 55648, in Folge ihrer nur einseitigen Diazotirbarkeit; namentlich giebt die Entwickelung mit Resorcin weniger grünstichige, sondern mehr blauschwarze Töne. Die gemischten Farbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure H und Alkyl-γ-säuren färben wesentlich röther und reiner als diejenigen mit der nicht alkylirten γ-Säure (Patent Nr. 74593).

Die Darstellung der Farbstoffe geschieht in der Weise, dass man die nach den Patenten Nr. 44797, 57857 oder Nr. 74593 erhaltenen Zwischenkörper aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. Salicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure bezw. Amidonaphtoldisulfosäure H in alkalischer Lösung mit 1 Mol. einer alkylirten γ-Säure combinirt. Die Combination kann auch in umgekehrter Reihenfolge geschehen, da die alkylirten γ-Säuren ebenfalls leicht Zwischenkörper mit der Tetrazoverbindung liefern.

Beispiel I.

Die aus 18,4 kg Benzidin durch Tetrazotiren und Combiniren mit 14 kg Salicylsäure in alkalischer Lösung hergestellte Zwischenverbindung lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 26,7 kg Dimethyl-$\beta_1 \alpha_4$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure (Dimethyl-γ-säure) in circa 300 Liter Wasser einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich sofort als schwarzbrauner Niederschlag aus und wird in üblicher Weise isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelblich catechubraun.

Beispiel II.

Die aus 21,2 kg Tolidin durch Tetrazotiren und Combiniren mit 24 kg $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure in alkalischer Lösung hergestellte Zwischenverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 25,5 kg Monomethyl- oder von 27 kg Monoäthyl-$\beta_1 \alpha_4$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure einlaufen; nachher wird die Lösung aufgekocht, der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle röthlich schwarz.

Beispiel III.

Die Tetrazoverbindung aus 18,4 kg Benzidin wird in alkalischer Lösung mit 28,6 kg Diäthyl-$\beta_1 \alpha_4$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure combinirt; die Zwischenverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 32 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure einlaufen. Die Lösung wird alsdann aufgekocht, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlich blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl gemäss Patent Nr. 57857 mit 1 Mol. einer alkylirten $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure nebst 1 Mol. einer der folgenden Verbindungen combinirt wird: Salicylsäure (gemäss Patent Nr. 44797), $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (gemäss Patent Nr. 57857), Amidonaphtoldisulfosäure H (gemäss Patent Nr. 74593).

Nr. 103511. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 86110 vom 29. April 1894.
Vom 21. Januar 1896.

Bei den im Anspruch des Hauptpatentes angeführten Anwendungsformen des dort geschützten Verfahrens sind als Endcomponente m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin genannt. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass diese Basen in vielen Fällen vortheilhaft durch ihre Monoazoderivate (Chrysoïdine) ersetzt werden können. Durch die auf solche Weise bewerkstelligte Einführung weiterer, gewissermaassen seitlicher Azogruppen wird eine Steigerung der Deckkraft hervorgerufen. Ferner bietet sich noch der Vortheil, dass durch geeignete Auswahl der Chrysoïdine bezw. des mit dem m-Diamin verbundenen Azorestes den Endproducten bessere Löslichkeit und sogar neue Färbeeigenschaften verliehen werden können. Verwendet man z. B. sulfirte Chrysoïdine (aus diazotirter Sulfanilsäure, Naphthionsäure, Amidonaphtolsulfosäure etc. und m-Phenylendiamin), so erhält man wesentlich leichter lösliche Producte, als bei Anwendung des m-Diamins selbst; nimmt man andererseits z. B. Carbonsäuren des Chrysoïdins (aus diazotirter Diazosalicylsäure etc. und m-Phenylendiamin), so entstehen Farbstoffe, welche sich mit Chrombeizen vollkommen waschecht fixiren lassen.

Während bei der erwähnten Neuerung eine Verschiebung der Nuancen nach Tiefschwarz beobachtet wurde, führte eine anderweitige Substitution der genannten Metadiamine zu Farbstoffen von mehr blauschwarzen Tönen. Als Endcomponenten von derartiger Wirkung ergaben sich m-Xylylendiamin und m-Diamidophenoläther. Insbesondere die Derivate, welche mit Hülfe dieses Alkyloxy-Metaphenylendiamins gewonnen wurden, zeigen die Eigenschaft, durch Kupferoxydsalze unter gleichzeitiger Steigerung der Lichtechtheit ausgezeichnet fixirt zu werden.

Die Herstellung der neuen Ausführungsformen geschieht entsprechend den in den Patentschriften Nr. 86110 und Nr. 102896 gegebenen Vorschriften.

Beispiel: 20 kg Diamidodiphenylamin werden tetrazotirt und mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zum einfachen Zwischenkörper verbunden, welcher dann mit 7 kg Nitrit weiter diazotirt und abermals mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu dem unsymmetrischen Zwischenkörper vereinigt wird. Hierauf werden 36,6 kg desjenigen Farbstoffes hinzugefügt, der durch Combination von gleichen Molecülen diazotirter Naphthionsäure und m-Phenylendiamin erhalten wird. Die Farbstoffbildung ist nach wenigen Stunden vollendet. Der so gewonnene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz.

Oder: 38,2 kg des Körpers, welcher durch Verseifung des Combinationsproductes von p-Diazoacetanilid und γ-Amidonaphtolsulfosäure erhalten wird, wird in salzsaurer Lösung mit 14 kg Nitrit tetrazotirt und mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zum unsymmetrischen Zwischenproduct vereinigt. Dieses wird nun von Neuem mit 7 kg Nitrit diazotirt und alsdann in die alkalisch gehaltene Lösung von 60 kg des Farbstoffes eingetragen, der durch Verbindung von p-Diazosalicylsäure mit m-Phenylendiamin in molecularem Verhältniss entsteht. Der Farbstoff bildet sich in wenigen Stunden. Er färbt die pflanzliche wie thierische Faser mit Hülfe von Chrombeizen echt schwarz.

Ersetzt man in diesen Beispielen das Diamidodiphenylamin bezw. p-Phenylendiamin durch andere Paradiamine, wie z. B. Dianisidin, oder die genannten Chrysoïdine durch andere, wie z. B. durch die Farbstoffe aus diazotirter Sulfanilsäure oder γ-Amidonaphtolsulfosäure, so erhält man Producte, die sich ganz ähnlich verhalten und gleichfalls ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färben. Wendet man jedoch an Stelle der Chrysoïdine das m-Xylylendiamin oder m-Diamidophenoläther an, so entstehen Producte, welche ungebeizte Baumwolle blauschwarz färben.

Patentanspruch: Ausführungsformen des durch das Patent Nr. 86110 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass als letzte Componenten an Stelle von m-Phenylendiamin etc. hier p-Xylylendiamin, m-Diamidophenoläther oder die Combinationsproducte aus den Diazoderivaten von Sulfanilsäure, Naphthionsäure, p-Amidosalicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure und m-Phenylendiamin angewendet werden.

Nr. 103660. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus der Diazoazoverbindung des m-Phenylendiamins.

Dr. W. Epstein in Griesheim bei Frankfurt a. M.

Vom 29. Januar 1898.

In der Patentschrift Nr. 46375 werden Azofarbstoffe beschrieben, die aus den Diazoverbindungen des Phenylenbrauns mit m-Phenylendiamin bezw. m-Toluylendiamin hergestellt werden. Dieselben haben

irgend welche Bedeutung nicht erlangt. Gleichwohl kann man werthvolle braune Azofarbstoffe aus der Diazoazoverbindung des m-Phenylendiamins erhalten, wenn man die unter ganz bestimmten Bedingungen erhaltene Diazolösung mit Amidonaphtolsulfosäure G umsetzt. Dieser Farbstoff zeigt die ganz besonders werthvolle Eigenschaft, die Halbwolle sehr gleichmässig anzufärben und nach dem Entwickeln mit den üblichen Entwicklern nicht mehr ins Weiss zu bluten. Mit dem Farbstoff des Patentes Nr. 72395 aus Triamidoazobenzol und Amidonaphtolsulfosäure G hat der erhaltene Farbstoff nichts gemein.

Während nämlich der aus Triamidoazobenzol (p-Amidobenzol-azo-m-phenylendiamin) und Amidonaphtolsulfosäure G dargestellte Farbstoff eine graublaue Nuance besitzt, die durch das Entwickeln mit β-Naphtol nur wenig an Tiefe zunimmt, zeigt der nach dem folgenden Verfahren aus der Diazoazoverbindung des m-Phenylendiamins und Amidonaphtolsulfosäure G erhaltene Farbstoff überraschender Weise ein gelbstichiges Braun, das nach dem Entwickeln mit β-Naphtol bedeutend an Kraft gewonnen hat und mit den besten bekannten braunen Halbwollazofarbstoffen den Vergleich aushalten kann. Dieses Resultat ist indessen nur bei genauer Befolgung der folgenden Diazotirungsvorschrift des m-Phenylendiamins zu erreichen.

Der Farbstoff färbt auf Baumwolle und Halbwolle ein sattes Gelbbraun.

Beispiel.

Farbstoff aus der Diazoazoverbindung des m-Phenylendiamins + Amidonaphtolsulfosäure G.

Eine Mischung von 600 Liter Wasser und 55 kg Salzsäure wird durch Eiszusatz auf 0° abgekühlt; dann lässt man unter gutem Rühren eine auf 0° gekühlte Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin und 10,4 kg Nitrit in 5000 Liter Wasser zulaufen. Nach 15 Minuten lässt man diese Diazolösung in eine Lösung von 26 kg Amidonaphtolsulfosäure G und 60 kg Soda in 800 Liter Wasser einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Nach mehrstündigem Rühren erwärmt man auf 60 bis 70° und salzt aus. In Wasser ist der Farbstoff mit rothbrauner Farbe leicht löslich. Diese Lösung lässt auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure rothbraune Flocken fallen. Ammoniak bewirkt keine Aenderung der Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violettbrauner Farbe, die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser rothbraun, wobei der Farbstoff ausfällt. Der Farbstoff färbt auf Baumwolle und Halbwolle ein sattes Gelbbraun.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man eine verdünnte Lösung von 2 Mol. m-Phenylendiamin und 3 Mol. Nitrit in verdünnte Salzsäure einlaufen lässt und die entstandene Diazolösung mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G umsetzt.

Nr. 103685. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus der Diazoazoverbindung des m-Toluylendiamins.

Dr. W. Epstein in Griesheim bei Frankfurt a. M.

Vom 29. Januar 1898.

Wenn man die unter ganz bestimmten Bedingungen dargestellte Diazoverbindung des m-Phenylendiamins, wie dieselbe in dem Patent Nr. 103660 beschrieben ist, mit Amidonaphtolsulfosäure G umsetzt, so erhält man einen sehr werthvollen braunen Farbstoff, der Baumwolle und Halbwolle sehr gleichmässig anfärbt.

Zu einem ganz ähnlichen Farbstoffe kann man gelangen, wenn man von der unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Diazoverbindung des m-Toluylendiamins ausgeht und dieselbe ebenfalls mit Amidonaphtolsulfosäure G umsetzt.

In seinen Eigenschaften stimmt der so erhaltene Farbstoff mit dem aus der Diazoazoverbindung des m-Phenylendiamins und Amidonaphtolsulfosäure G erhaltenen völlig überein, nur ist die Nuance etwas röther. Die directen Färbungen haben ungefähr den Echtheitsgrad des Diaminbraun M. Ganz wesentlich echter werden die Färbungen durch Diazotiren und Entwickeln mit m-Phenylendiamin oder β-Naphtol. Auch die Nachbehandlung mit Diazonitrobenzolchlorid bewirkt bedeutende Steigerung des Echtheitsgrades, ohne gerade die Nuance wesentlich zu beeinflussen.

Beispiel.

Farbstoff aus der Diazoazoverbindung des m-Toluylendiamins und Amidonaphtolsulfosäure G.

800 Liter Wasser und 75 kg Salzsäure werden durch Zugabe von Eis auf 0° gekühlt und unter gutem Rühren lässt man eine eiskalte Lösung von 12,2 kg m-Toluylendiamin und 9,2 kg Nitrit in 5000 Liter Wasser zulaufen. Nach zehn Minuten lässt man diese Diazolösung in eine kalt gehaltene Lösung von 25 kg Amidonaphtolsulfosäure G und 70 kg Soda in 800 Liter Wasser einfliessen. Die Bildung des Farbstoffes beginnt sofort und ist in einigen Stunden beendet. Man heizt auf 60 bis 70° an und salzt dann mit Kochsalz aus.

Der Farbstoff stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich ist. Zusatz von Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren bewirkt flockige Fällung, Ammoniak ändert die Farbe nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit hyazinthrother Farbe. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erfolgt flockige Fällung des Farbstoffes.

Der Farbstoff färbt auf Baumwolle und Halbwolle ein schönes Rothbraun.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes, darin bestehend, dass man eine verdünnte Lösung von 3 Mol. m-Toluylendiamin und 4 Mol. Nitrit in verdünnte Salzsäure einlaufen lässt und die entstandene Diazolösung mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G umsetzt.

Nr. 103723. Cl. 8. Verfahren zur Herstellung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser aus Diamidodimethylcarbazol und β-Naphtol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 19. März 1899.

Die Diamidocarbazole eignen sich, wie wir in unserem Patente Nr. 98432, Cl. 8 gezeigt haben, sehr gut zur Erzeugung farbkräftiger und echter Braunnuancen auf Naphtolgrund.

Wir haben nun gefunden, dass man durch Kuppelung der Tetrazoverbindung des nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 58165 erhältlichen Diamidodimethylcarbazols mit β-Naphtol auf der Faser ein sehr tiefes violettstichiges Schwarz von hervorragender Licht- und Waschechtheit erhält.

Offenbar erhöht der Eintritt zweier Methylgruppen in das Molecül des Diamidocarbazols die Farbkraft des β-Naphtolazofarbstoffes, und verändert die Nuance desselben in vortheilhafter Weise nach Blau.

Beim Vergleiche der auf der Faser erzeugten β-Naphtolazofarbstoffe aus p-Diamidocarbazol und p-Diamidodimethylcarbazol unter sich und mit den aus ihren Muttersubstanzen, Benzidin und Tolidin, hergestellten Farbstoffen ergab sich die unerwartete Thatsache, dass das Diamidodimethylcarbazol wesentlich farbkräftigere und lichtechtere Farben als das p-Diamidocarbazol ergiebt, was bei dem Vergleich der aus Benzidin und Tolidin erzeugten unlöslichen β-Naphtolazofarben, deren Intensitäts- und Lichtechtheitsunterschiede gering sind, durchaus nicht vorauszusehen war.

Die Anwendung des p-Diamidodimethylcarbazols zur Herstellung unlöslicher echter schwarzer Azofarben auf der Faser ergiebt einen sehr werthvollen technisch neuen Effect, indem es erst durch Verwendung dieser Diamidobase gelungen ist, ein einheitliches unlösliches Azoschwarz auf der Faser zu erzeugen, welches in Bezug auf Waschechtheit und Lichtechtheit von keinem anderen nach den bis jetzt üblichen Methoden erhältlichen Azoschwarz erreicht wird.

Die Herstellung schwarzer Farben aus Diamidodimethylcarbazol auf β-Naphtolgrund geschieht auf dem Druckwege in folgender Weise:

Beispiel:

Naphtolgrundirung { 30 g β-Naphtol,
50 ccm Natronlauge (22° B.),
50 g Traganthwasser (60 : 1000),
30 g ricinusölsaures Ammon,

1 Liter.

Nr. 103926. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und 3 Mol. Diazoverbindung.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 14. Februar 1895.

Es ist durch eine Reihe von Patentschriften und Patentanmeldungen bekannt geworden, dass sich die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure mit 2 Mol. von Diazoverbindungen zu vereinigen vermag.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass diese Säure sich unter gewissen Bedingungen auch mit 3 Mol. von Diazoverbindungen vereinigen lässt unter Bildung werthvoller Farbstoffe Da die mittelst 3 Mol. eines Amins entstehenden Farbstoffe schwer löslich, die mit 3 Mol. einer Amidosulfosäure bezw. Amidocarbonsäure und dergleichen sich bildenden Producte dagegen meistens sehr leicht löslich sind, so verdienen diejenigen Combinationsproducte in erster Linie praktisches Interesse, bei welchen mit der Säure unter einander verschiedene Diazoverbindungen vereinigt sind, von denen mindestens eine von einem sulfonirten Amin derivirt. Durch die Auswahl der Componenten hat man es dann überdies in der Hand, sowohl die Nuance wie die Löslichkeit der Farbstoffe zu beeinflussen.

Es spielt ferner auch die Art und Weise, wie die Combination erfolgt, eine wesentliche Rolle, und es lassen sich Producte verschiedener Nuance erhalten, je nachdem man die Combinationen zum Theil in alkalischer oder zum Theil in saurer Lösung vornimmt. Sehr wesentlich für das Gelingen der dreimaligen Combination ist es, dass die an dritter Stelle eingreifende Diazoverbindung in essigsaurer Lösung zur Einwirkung gelangt. Wirkt dieselbe in alkalischer Lösung ein, so versagt nach den bisher erhaltenen Beobachtungen die Reaction. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass es auch von grossem Vortheil ist und zum Gelingen einer guten Ausbeute wesentlich beiträgt, wenn die an zweiter Stelle zu combinirende Diazoverbindung gleichfalls in essigsaurer Lösung einwirkt, während es für den glatten Verlauf der Reaction weniger erheblich ist, ob man an erster Stelle alkalisch oder sauer combinirt; indessen ist aber die Art und Weise der Combination an erster Stelle insofern doch nicht ohne Einfluss, als je nach Ausführung derselben verschieden färbende Endproducte erhalten werden.

Beispiel I.

Das aus 15 kg α-Naphtylamin in bekannter Weise hergestellte Diazonaphtalin lässt man unter gutem Rühren langsam in eine abgekühlte, sodaalkalische Lösung von 24 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure einlaufen. Sobald die Farbstoffbildung beendet ist, säuert man mit Essigsäure stark an und lässt nun abermals die gleiche Menge Diazonaphtalin langsam zufliessen. Dieser zweite Zusammenschluss bedarf längerer Zeit, etwa 24 Stunden. Sobald die Diazoverbindung verschwunden ist, fügt man nun die aus 19,5 kg sulfanilsaurem Natron entstehende Diazobenzolsulfosäure unter Umrühren zu, indem man dafür Sorge trägt, dass die Combinationsflüssigkeit bis zum Schluss stets essigsauer bleibt. Nach zwei- bis dreitägigem Rühren wird aufgewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade eine violettschwarze Nuance.

Combinirt man die Amidonaphtolsulfosäure an erster Stelle mit α-Naphtylamin in essigsaurer anstatt in sodaalkalischer Lösung und verfährt im Uebrigen, wie vorstehend beschrieben, so entsteht ein Endproduct, das mehr grünlichschwarz färbt. Verändert man in dem obigen Beispiel dagegen die Reihenfolge bei der Combination in der Weise, dass zuerst α-Naphtylamin, dann aber Sulfanilsäure und an letzter Stelle wieder α-Naphtylamin zur Anwendung kommt, so wird ein Farbstoff gebildet, der in Nuance zwischen den beiden eben beschriebenen steht.

Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass die Combination weniger glatt verläuft, wenn Sulfanilsäure an erster Stelle combinirt wird. In diesem Falle ist nicht nur die Ausbeute eine weniger zufriedenstellende, sondern auch die Nuance eine mehr nach Violett gehende.

Beispiel II.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel die Diazobenzolsulfosäure durch die aus 24,5 kg Naphthionat (wasserfrei) entstehende Diazonaphtalinsulfosäure, so erhält man einen Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt.

Beispiel III.

Ersetzt man in dem Beispiel I das an zweiter Stelle zu combinirende Diazonaphtalin durch das aus 13,8 kg p-Nitranilin erhältliche p-Nitrodiazobenzol, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade grünlich blauschwarz anfärbt.

Beispiel IV.

Das aus 13,8 kg Nitranilin in bekannter Weise hergestellte p-Nitrodiazobenzol lässt man unter gutem Rühren langsam in eine abgekühlte salzsaure Lösung von 24 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure einlaufen.

Sobald die Farbstoffbildung beendet ist, versetzt man mit überschüssigem Natriumacetat und lässt nun abermals die gleiche Menge p-Nitrodiazobenzol einlaufen. Dieser zweite Zusammenschluss bedarf längerer Zeit. Sobald die Einwirkung der Diazoverbindung beendigt ist, fügt man die aus 19,5 kg sulfanilsaurem Natron entstehende Diazobenzolsulfosäure unter Umrühren zu, indem man dafür Sorge trägt, dass das Combinationsgemisch bis zum Schluss noch essigsauer ist. Nach mehrtägigem Rühren wird aufgewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Derselbe erzeugt auf Wolle in saurem Bade eine violettschwarze Färbung.

Beispiel V.

Auf 24 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure lässt man in schwach alkalischer Lösung die Diazoverbindung einwirken, welche durch Combination von 18,4 kg tetrazotirtem Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure entsteht; nach beendeter Combination säuert man mit Essigsäure an und giebt nun eine Lösung von α-Diazonaphtalin, erhalten aus 14,4 kg α-Naphtylamin, zu. Man lässt längere Zeit rühren, bis der Zusammenschluss beendet ist, und fügt alsdann eine Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure, entsprechend 19,3 kg sulfanilsaurem Natron, zu, wobei dafür Sorge getragen werden muss, dass die Combinationsflüssigkeit stets essigsauer bleibt. Nach etwa zwölfstündigem Rühren wärmt man auf, salzt den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet denselben. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade dunkelgrün.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure mit 3 Mol. von Diazoverbindungen vereinigt, von denen mindestens zwei unter einander verschieden sind und mindestens eine Sulfogruppe enthält.
2. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure combinirt mit
   a) 2 Mol. α-Diazonaphtalin (gemäss Patent Nr. 91855) und 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure;
   b) 2 Mol. α-Diazonaphtalin (gemäss Patent Nr. 91855) und 1 Mol. α_1-Diazonaphtalin-α_2-monosulfosäure;
   c) 1 Mol. α-Diazonaphtalin, 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol (gemäss Patent Nr. 91855) und 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure;
   d) 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol (gemäss Patent Nr. 91855) und 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure;
   e) 1 Mol. der Diazoverbindung, welche aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure entsteht, 1 Mol. α-Diazonaphtalin und 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure.

Nr. 104366. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 64398 vom 21. November 1890.

Vom 22. Januar 1895.

In dem Verfahren des Patentes Nr. 95989 (Zusatz zum Patent Nr. 64398) lassen sich an Stelle von Naphtolsulfosäuren auch Dioxynaphtalinsulfosäuren mit gutem Erfolge verwenden. Namentlich die aus Periverbindungen hergestellten Combinationen sind durch volle und blaustichige Nuancen ausgezeichnet. Hervorzuheben ist auch die leichte Löslichkeit dieser Producte. In ihrem allgemeinen Verhalten schliessen sie sich den im Patente Nr. 95989 beschriebenen Farbstoffen an, bieten jedoch diesen gegenüber den grossen Vortheil, dass ihre Färbungen, mit Kupfersalzen und Chromaten nachbehandelt, in nahezu vollkommener Weise fixirt werden. Das Herstellungsverfahren ist das dort angegebene.

Beispiel: Die Tetrazoverbindung von 21,2 kg Tolidin wird in alkalischer Lösung mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden, der Zwischenkörper wird weiter diazotirt und in die alkalisch gehaltene Lösung von 32 kg $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure eingetragen.

Nach kurzer Zeit ist die Bildung des secundären Zwischenkörpers vollendet, man fügt dann 10,8 kg m-Phenylendiamin hinzu und wärmt langsam auf 40° C. an. Der Farbstoff geht zum Theil in Lösung. Man fällt ihn vollständig mit Kochsalz. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

Zu analogen Farbstoffen gelangt man, wenn man als Paradiamin das p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Benzidin, Dianisidin, oder als Dioxysäuren die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure oder die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure verwendet. Alle diese Farbstoffe färben Baumwolle direct tiefschwarz mit ausgesprochen blauem Schein.

Patentanspruch: Die Ausführungsformen des durch Patent Nr. 64398 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Dianisidin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt werden mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1\alpha_2$-, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

Nr. 104498. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung violett- bis blauschwarzer secundärer Disazofarbstoffe aus Amidoresorcindisulfosäure.

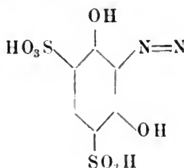
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 5. August 1898.

F. Ulzer hat (Monatsh. f. Chem. 9, 1130, 1888) das saure Kaliumsalz einer Amidoresorcindisulfosäure beschrieben, aus dem er durch Einwirkung von salpetriger Säure einen orangefarbenen, krystallisirenden Körper erhalten hat, welchen er wegen seiner grossen Beständigkeit, selbst gegen Alkalien, als einen Azofarbstoff ansprach.

Es wurde nun gefunden, dass diese Verbindung sich mit gewissen — zur Erzeugung von Azofarbstoffen dienenden — Chromogenen bei erhöhter Temperatur (50 bis 100° C.) und bei lange fortgesetzter Einwirkung zu Farbstoffen zu vereinigen vermag, welche wirkliche Azofarbstoffe darstellen und sich in ihrer Zusammensetzung von der Amidoresorcindisulfosäure als erstem Componenten ableiten. Daraus kann geschlossen werden, dass der erwähnte orangefarbene Körper nicht ein Azofarbstoff, sondern eine regelrechte Diazoverbindung bezw. das innere Anhydrid einer solchen ist, die nur eine ausserordentliche Beständigkeit besitzt und, in der sonst zur Erzeugung von Azofarbstoffen üblichen Weise mit Chromogenen zusammengebracht, nicht auf dieselben einwirkt. Auch unter den angegebenen Bedingungen (durch langes Digeriren bei hoher Temperatur, 50 bis 100°) tritt Farbstoffbildung nur dann ein, wenn der angewendete Component nicht ein solcher ist, welcher mit Diazoverbindungen überhaupt reagirt, wie z. B. Salicylsäure, o-Nitrophenol etc.

Durch diese Erkenntniss eröffnet sich die Möglichkeit zur Darstellung einer grossen Anzahl neuer Farbstoffe mit theilweise ganz eigenartigen Effecten, welche durch den darin enthaltenen Rest:



hervorgerufen werden.

Es wird zunächst die Darstellung der davon sich ableitenden secundären Disazofarbstoffe mit α-Naphtylamin in Mittelstellung beschrieben, unter denen wieder besonders die Combinationen mit den Naphtolen und Naphtolsulfosäuren in Endstellung sich als werthvoll erwiesen haben.

Diese Farbstoffe färben Wolle je nach der Stärke der Färbungen in violetten und blauen bezw. violettschwarzen und blauschwarzen Tönen an, welche von einer ganz hervorragenden Decatur- und Schwefelechtheit sind, durch Kochen in stark saurer Flotte nicht verändert werden und gute Lichtechtheit besitzen. Durch Nachbehandeln mit Chromsalzen gewinnen die Färbungen an Licht- und Waschechtheit.

Beispiel I.

Combination der Diazoresorcindisulfosäure mit α-Naphtylamin.

32,3 Thle. des sauren Kaliumsalzes der Amidoresorcindisulfosäure werden in ca. 300 Thln. Wasser gelöst und mit 28,8 Thln. Salzsäure von 19° B. und 6,9 Thln. Nitrit diazotirt. Die entstehende bräunliche Lösung wird hierauf in die wässerige Lösung von 15 Thln. α-Naphtylamin und 15 Thln. Salzsäure von 19° B. in ca. 500 Thln. Wasser eingegossen und 24 Stunden auf 60 bis 70° erhitzt.

Der gebildete Zwischenfarbstoff ist grösstentheils abgeschieden, man versetzt in der Hitze mit etwas festem Kochsalz, um ihn vollständig zu fällen, filtrirt ab und wäscht mit kaltem Wasser. Er stellt ein rothbraunes Pulver dar, das in kaltem Wasser schwer, in Alkalien leicht mit rother Farbe löslich ist.

Beispiel II.

Endcombination mit β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

47,7 Thle. des so erhaltenen Zwischenproducts werden unter Zusatz von 16 Thln. calcinirter Soda in 1000 Thln. Wasser gelöst und mit 6,9 Thln. Nitrit versetzt. Dieses Gemisch lässt man einfliessen in eine Mischung von 28,8 Thln. Salzsäure von 19° B. und 500 Thln. Eis.

Das Diazoproduct scheidet sich grösstentheils in Form von braunen Flocken ab. Man giesst hierauf in eine Lösung von 34,8 Thln. β_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosaurem Natron und überschüssiger Soda.

Der Farbstoff wird ausgesalzen, umgelöst etc.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei der Combination mit den Naphtolen und anderen Naphtolsulfosäuren.

Die Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe:

Endcomponente	β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	β-Naphtol	α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure
Lösung in Wasser	tiefblau	tiefblau mit violettem Stich	tiefblau
Auf Zusatz von Natronlauge	violett	violett	violett
Auf Zusatz von Salzsäure	blau mit violettem Stich	carmoisinroth	keine Veränderung
Lösung in concentr. Schwefelsäure	grün	blau	grün
Färbt Wolle	blau	violett	blau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung violett- bis blauschwarzer secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoresorcindisulfosäure nach Ulzer (Monatsh. f. Chem. [1888] 9, 1130) entstehende orangefarbene Verbindung auf α-Naphtylamin einwirken lässt, den erhaltenen Farbstoff neuerdings diazotirt und alsdann mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren vereinigt.
2. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, bestehend in der Anwendung von β-Naphtol, β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure als Endcomponenten.

Nr. 104906. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Safraninazofarbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 25. September 1897.

Durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenosafranins und seiner Homologen auf die aromatischen Basen der Anilin- und Naphtylaminreihe erhielten Beyer u. Kegel (Moniteur scientifique 1886, S. 984 bis 985) Farbstoffe, welche jedoch hervorragende tinctorielle Eigenschaften nicht besassen und darum eine praktische Verwerthung niemals gefunden haben.

Derselbe Gegenstand wurde später wieder aufgenommen (vgl. die franz. Patentschrift Nr. 265438 in Ritter's Cabinet technique 1897, Nr. 45). In diesem Patent wird ein Verfahren beschrieben, welches durch Einwirkung der diazotirten Safranine auf die alkylirten Basen der Anilinreihe bei Abwesenheit von Mineralsäuren zu brauchbaren Farbstoffen führt.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Anwendung der Diazoverbindungen der asymmetrisch dialkylirten Safranine, welche letzteren in der oben genannten Publication von Beyer u. Kegel nicht vorgesehen waren, einerseits und α-Naphtylamin andererseits zu blauen bis blaugrünen Farbstoffen gelangt, welche diejenigen des französischen Patentes Nr. 265438 an Waschechtheit bedeutend übertreffen. Dabei ist man nicht genöthigt, diese Farbstoffe in Gegenwart von kostspieligen organischen Säuren, wie es das erwähnte französische Patent vorschreibt, darzustellen; dieselben entstehen vielmehr leicht und glatt in Gegenwart der wohlfeilen mineralischen Säuren. In vorliegendem Falle ist die Anwendung von organischen Säuren sogar ausgeschlossen, da hierbei andere vollkommen werthlose Farbstoffe entstehen. Da end-

lich auch die theueren alkylirten Basen des französischen Patentes durch das billige α-Naphtylamin ersetzt worden sind, so bedeutet das folgende Verfahren einen technischen Fortschritt in mehr denn einer Beziehung.

Beispiel: 8 kg Diäthylphenosafranin (erhalten durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 2 Mol. Anilin in bekannter Weise) werden in 500 Liter Wasser gelöst und mit 8 kg Salzsäure (33 Proc.) und 1,4 kg Natriumnitrit diazotirt; die blaue Diazolösung lässt man in eine Lösung von 2,8 kg α-Naphtylamin in 2,3 kg Salzsäure (33 Proc.) und 250 Liter Wasser einfliessen. Nach einigen Stunden wird der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der neue Farbstoff färbt sowohl ungebeizte, wie auch mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle und im sauren Bade Wolle und gemischte Gewebe blaugrün.

Eine Reihe ähnlicher Farbstoffe erhält man, wenn man in obigem Beispiel das as-Diäthylphenosafranin ersetzt durch as-Dimethylphenosafranin, sowie durch Homologe der beiden genannten Safranine, insbesondere durch die folgenden:

as-Dimethyltolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodimethylamin + 2 Mol. o-Toluidin,

as-Diäthyltolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 2 Mol. o-Toluidin,

as-Dimethylphenotolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin,

as-Diäthylphenotolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. Anilin + p-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin, oder Gemenge derselben.

Die so gewonnenen Farbstoffe unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wenig. Sie stellen bronzefarbige oder blaue Pulver dar, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol mit blauer bis grünblauer Farbe; auf Zusatz von Alkalien fällt der Farbstoff mit violetter Farbe aus. Behandelt man die wässerigen Lösungen mit Zinkstaub bei gelinder Wärme, so schlägt die blaue Farbe zunächst in Violettroth um, worauf bald vollständige Entfärbung eintritt; die vom Zinkstaub abfiltrirte farblose Lösung färbt sich an der Luft wieder violett. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die neuen Farbstoffe mit grüner bis gelbgrüner Farbe. Mit 10proc. Essigsäure auf tannirtem Cattun gefärbt, erzeugen die Farbstoffe folgende Nuancen:

Farbstoff aus		Nuance
1. Diaz. as-Diäthylphenosafranin	+ α-Naphtylamin	dunkelblau
2. „ as-Dimethylphenosafranin		graublau
3. „ as-Diäthyltolusafranin		grünblau
4. „ as-Dimethyltolusafranin		grünblau
5. „ as-Diäthylphenotolusafranin		grünlichblau
6. „ as-Dimethylphenotolusafranin		blaugrau

Im schwefelsauren Bade auf gemischtem Gewebe gefärbt, sind die entsprechenden sechs Farbentöne:

Ad 1. blau,	Ad 4. graublau,
„ 2. graublau,	„ 5. grünblau,
„ 3. grünblau,	„ 6. graublau.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, blauer bis blaugrüner Farbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der as-Dialkylsafranine einwirken lässt auf die moleculare Menge von α-Naphtylamin.
2. Die besondere Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung der folgenden as-Dialkylsafranine:

as-Dimethylphenosafranin,	as-Diäthyltolusafranin,
as-Diäthylphenosafranin,	as-Dimethylphenotolusafranin.
as-Dimethyltolusafranin,	as-Diäthylphenotolusafranin.

Nr. 105057. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit primären aromatischen Aminen.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 100613 vom 18. Juli 1897.

Vom 19. November 1897.

Die Reaction zwischen p-Dinitrodibenzyldisulfosäure und primären aromatischen Aminen bezw. deren kernsubstituirten Derivaten, unter Bildung von Stilbenfarbstoffen, welche die Eigenschaften von Azofarbstoffen besitzen, hat sich in der Folge als eine ganz allgemeine erwiesen, und es werden hier einige weitere Farbstoffe angeführt, welche sich als technisch werthvoll erwiesen haben.

Ausser den im Hauptpatente Nr. 100613 und im ersten Zusatzpatente Nr. 101760 genannten Aminen eignen sich besonders noch die folgenden zur Darstellung von Condensationsproducten:

p-Anisidin, p-Phenetidin, o-Anisidin, o-Phenetidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, p-Amidobenzaldehyd, m-Amidobenzoësäure, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure, $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure.

Die Condensation mit diesen Verbindungen erfolgt im Verhältniss von 1 Mol. Dinitrodibenzyldisulfosäure zu 1 Mol. des Amins. Die erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide in grünlichgelben bis goldgelben Tönen von ähnlich guten Eigenschaften, wie diejenigen des Hauptpatentes und des ersten Zusatzpatentes. Das Verfahren ist analog dem daselbst beschriebenen.

Beispiel I.

24 kg p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natron werden in 400 Liter heissem Wasser gelöst, dazu giebt man 7 kg p-Phenetidin und 80 kg Natronlauge von 40° B. und hält die Mischung unter gutem Rühren während circa zwei Stunden bei 70 bis 80° C. Alsdann wird die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure abgesättigt, der Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle rein goldgelb.

In nachstehender Tabelle sind die wesentlichen Eigenschaften der neuen Farbstoffe zusammengestellt:

p-Dinitrodibenzyldisulfosäure

condensirt mit	Färbung auf ungebeizter Baumwolle	Wässerige Lösung mit HCl versetzt	Lösung in conc. H_2SO_4
p-Anisidin	grünlichgelb	dunkelbraune Fällung	roth
p-Phenetidin	"	"	"
o-Anisidin	"	"	orangeroth
o-Phenetidin	"	"	"
m-Phenylendiamin	röthlichgelb	braune Fällung	dunkelroth
m-Toluylendiamin	"	"	"
p-Amidobenzaldehyd	"	"	kirschroth
m-Amidobenzoësäure	grünlichgelb	"	rothorange
$\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	goldgelb	"	roth
$\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure	"	gelblichgrün-graue Färbung	braunviolett

Im Hauptpatent wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die p-Diamine und p-Amidophenole, sowie auch die Sulfosäuren der Thiobenzenylbasen sowohl im Verhältniss von 2 : 1 Mol. als auch im Verhältniss von 1 : 1 Mol. mit der p-Dinitrodibenzyldisulfosäure vereinigen lassen, während Anilin, seine Homologen und Substitutionsproducte sich nur im letzteren Verhältniss condensiren. Daraus ergab sich die Möglichkeit, zu gemischten Farbstoffen zu gelangen, welche ebenfalls durch ihre echten grünlichgelben bis orangegelben Töne werthvoll sind und die in ihren Eigenschaften die einfachen Farbstoffe in erwünschter Weise ergänzen. Es ergiebt sich, dass durch Combination der verschiedenen Amine eine grosse Zahl neuer Farbstoffe erhältlich sind, von denen die nachfolgenden bis jetzt dargestellt worden sind:

p-Dinitrodibenzyldisulfosäure

condensirt mit	Färbung auf ungebeizter Baumwolle	Wässerige Lösung mit HCl versetzt	Lösung in conc. H_2SO_4
Anilin + p-Phenylendiamin	orange	blauschwarze Fällung	kirschroth
o-Toluidin + p-Phenylendiamin	„	„	„
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + p-Phenylendiamin	„	„	„
Primulin + p-Phenylendiamin	„	„	„
Anilin + p-Amidophenol	grünlichgelb	braune Fällung	fuchsinroth
o-Toluidin + p-Amidophenol	„	„	„
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + p-Amidophenol	„	gelbbraune Fällung	„
Primulin + p-Amidophenol	„	„	„
p-Phenetidin + p-Amidophenol	„	braune Fällung	„
p-Phenylendiamin + p-Amidophenol	orange	blauschwarze Fällung	„
Anilin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	grünlichgelb	bräunlichgelbe Fällung	kirschroth
o-Toluidin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	„	„	„
Primulin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	„	„	„
Anilin + Primulin	„	„	„
o-Toluidin + Primulin	„	„	„
Anilin + p-Amidosalicylsäure	goldgelb	braune Fällung	fuchsinroth
p-Amidophenol + p-Amidosalicylsäure	„	„	„
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + p-Amidophenol	„	„	kirschroth
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + p-Phenylendiamin	orangebraun	blauschwarze Fällung	„

Beispiel II.

24 kg p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natron werden in 400 Liter kochendem Wasser gelöst, alsdann giebt man dazu 5 kg Anilin und 80 kg Natronlauge von 40° B. und führt die Condensation durch zweistündiges Erhitzen auf 70 bis 80° C. zu Ende; alsdann fügt man eine Lösung von 10 kg p-Phenylendiamin in 100 Liter heissem Wasser hinzu und hält weiter eine Stunde bei 80° C. Alsdann sättigt man die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure und filtrirt den Farbstoff ab.

Beispiel III.

24 kg p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natron werden, wie im Beispiel IV des Hauptpatentes angegeben, mit 12 kg dehydrothio-p-toluidinsulfosaurem Natron condensirt. Alsdann giebt man zu der Reactionsmasse eine Lösung von 10 kg p-Amidophenol in 100 Liter heissem

Wasser und hält weiter unter gutem Rühren zwei Stunden bei circa 80° C. Die weitere Verarbeitung ist die oben angegebene.

Patentansprüche:

1. Verallgemeinerung des Verfahrens des Hauptpatentes Nr. 100613, darin bestehend, dass p-Dinitrodibenzyldisulfosäure bei Gegenwart von Alkalilauge in der Wärme mit primären aromatischen Aminen oder deren kernsubstituirten Derivaten condensirt wird
2. Verfahren zur Darstellung gemischter Farbstoffe, darin bestehend, dass die Condensation nach dem Verfahren des Anspruches 1. mit zwei verschiedenen Aminen ausgeführt wird.
3. Die speciellen Ausführungsformen von Anspruch 1. unter Verwendung der folgenden Verbindungen: p-Anisidin, p-Phenetidin, o-Anisidin, o-Phenetidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, p-Amidobenzaldehyd, m-Amidobenzoësäure, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure, $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure — im Verhältniss von 1 Mol. — zu 1 Mol. p-Dinitrodibenzyldisulfosäure.
4. Die speciellen Ausführungsformen des Anspruches 2. mit Anwendung auf die nachstehenden Combinationen:

   Anilin + p-Phenylendiamin,
   o-Toluidin + p-Phenylendiamin,
   Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + p-Phenylendiamin,
   Primulin + p-Phenylendiamin,
   Anilin + p-Amidophenol,
   o-Toluidin + p-Amidophenol,
   Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + p-Amidophenol,
   Primulin + p-Amidophenol,
   p-Phenetidin + p-Amidophenol,
   p-Phenylendiamin + p-Amidophenol,
   Anilin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure,
   o-Toluidin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure,
   Primulin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure,
   Anilin + Primulin,
   o-Toluidin + Primulin,
   Anilin + p-Amidosalicylsäure,
   p-Amidophenol + p-Amidosalicylsäure,
   $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + p-Amidophenol,
   $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + p-Phenylendiamin.

Nr. 105201. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer Polyazofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

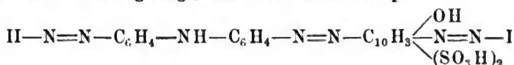
Vom 15. Januar 1895.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung neuer und werthvoller asymmetrischer Polyazofarbstoffe der im Patent Nr. 80003 beschriebenen Farbstoffgruppe



$$P{<}\begin{matrix}\beta_1\alpha_4\text{-Amidonaphtol-}\beta_2\beta_3\text{-disulfosäure—X,}\\ Y\end{matrix}$$

und zwar soll an Stelle von P hier p-Diamidodiphenylamin Verwendung finden. Es hat sich gezeigt, dass der Zwischenkörper



$$I—N{=}N—C_6H_4—NH—C_6H_4—N{=}N—C_{10}H_3{<}\begin{matrix}OH\\ —N{=}N—I\\ (SO_3H)_2\end{matrix}$$

trotz seiner freien reactiven Gruppen (NH, OH) genügende Beständigkeit besitzt, um den zum Aufbau der asymmetrischen Combinationen benutzten Verfahren unterworfen werden zu können, und ferner hat sich ergeben, dass die Diazogruppe I zuerst in Reaction tritt. Dies ist für die Structur und Eigenschaften der Farbstoffe von Wichtigkeit. Besonders sind es die asymmetrischen Combinationen, die Sulfosäuren der Naphtole, Naphtylamine und Amidonaphtole an erster Stelle, Metadiamine an zweiter Stelle enthalten, welche werthvolle Eigenschaften besitzen. Sie sind sehr säurebeständig, d. h. sie verändern sich nicht, wenn nach dem Färben von Halbwollgewebe die Wolle noch in saurem Bade nachgefärbt wird. Sie besitzen den für die Färberei erwünschten Grad von Löslichkeit und zeichnen sich namentlich durch die Fähigkeit aus, durch Nachbehandlung mit Chromaten vollständig fixirt zu werden.

Beispiel: 20 kg Diamidodiphenylamin werden tetrazotirt und in sodaalkalischer Lösung rasch mit 32 kg β-Amidonaphtoldisulfosäure zusammengebracht. Der so erhaltene Zwischenkörper wird in saurer Lösung mit 7 kg Nitrit weiter diazotirt und die entstandene Tetrazoazoverbindung wird rasch mit der sodaalkalischen Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure zusammengebracht; zu dem entstehenden Zwischenkörper giebt man eine Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er färbt Baumwolle tiefschwarz. Ersetzt man die γ-Amidonaphtolsulfosäure durch die äquivalente Menge

$\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	so färbt der erhaltene Farbstoff ungebeizte Baumwolle	röthlich schwarz,
$\alpha_1\beta_4$ „		röthlich schwarz,
$\alpha_1\alpha_4$ „		tiefschwarz,
$\beta_1\beta_3$ „		röthlich schwarz,
$\alpha_1\beta_2$-Naphtolsulfosäure		blauschwarz,
$\beta_1\beta_4$ „		blauschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass Tetrazodiphenylamin combinirt wird mit 1 Mol. β-Amidonaphtoldisulfosäure und nach dem Weiterdiazotiren mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\alpha_1\alpha_4$-, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure, $\alpha_1\beta_2$-, $\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin.

Nr. 105202. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzylpyridinchlorid.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 18. Februar 1898.

Die Bemühungen, Pyridinbasen für die Gewinnung von Farbstoffen zu verwenden, wie sie z. B. in den Patenten Nr. 49008 und 25144 hervorgetreten sind, blieben bisher praktisch erfolglos.

Es ist nun gelungen, eine Verwerthung des Pyridins für Farbstoffe aufzufinden; es wurde nämlich gefunden, dass das Pyridin als Ausgangspunkt für die Darstellung werthvoller basischer Disazofarbstoffe dienen kann.

Das Verfahren besteht darin, dass man das aus Pyridin mit Nitrobenzylchlorid und nachträgliche Reduction erhältliche Amidobenzylpyridinchlorid diazotirt und mit primären Aminen, wie m-Toluidin, p-Xylidin, Amido-p-kresoläther, α-Naphtylamin vereinigt, sodann wieder diazotirt und schliesslich mit einer basischen oder phenolartigen Azofarbstoffcomponente, wie Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtylamin, Phenyl-β-naphtylamin, Chrysoidin, β-Naphtol, Resorcin, Pyrazolon, Dioxynaphtalin, Amidonaphtol verbindet. Es wird in dem Verfahren der Erfindungsgedanke des Patentes Nr. 95530 benutzt.

Die neuen, aus Pyridin bezw. Amidobenzylpyridinchlorid darzustellenden Farbstoffe sind technisch besonders leicht zugänglich und werthvoll als Tanninfarbstoffe, ausserdem besitzen sie die Eigenschaft, gemischte Gewebe gleichmässig anzufärben.

Beispiel: 220 Thle. p- oder o-Amidobenzylpyridinchlorid werden in wässeriger Lösung, wie es durch Reduction von Nitrobenzylpyridinchlorid mit Zinkstaub zu erhalten ist, mit berechneter Menge Nitrit diazotirt, sodann werden 107 Thle. m-Toluidin in salzsaurer Lösung zugesetzt und durch Zugabe von Natriumacetat der gebildete Monoazofarbstoff abgeschieden. Dieser wird sodann in salzsaurer Lösung unter Kühlung mit berechneter Menge Nitrit versetzt und eine Lösung von 144 Thln. β-Naphtol, 40 Thln. Aetznatron und von 80 Thln. Natriumacetat zugegeben. Der neue Farbstoff scheidet sich sofort zum grössten Theile aus, und nach gelindem Erwärmen wird durch Zusatz von Kochsalz die Gesammtmenge abgeschieden. In entsprechender Weise verfährt man zur Darstellung anderer Combinationen.

Die neuen Farbstoffe sind im Allgemeinen in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem Wasser. Die Nuancen sind nach Wahl der Componenten verschieden.

In folgender Tabelle werden die Eigenschaften einer Anzahl nach dem beschriebenen Verfahren erhältlicher Farbstoffe gegeben.

p-Amidobenzylpyridinchlorid (diaz.).

Gekuppelt in		Aussehen des Farbstoffes in Pulver	Lösung in H_2O	Lösung in conc. H_2SO_4	Lösung in Na_2CO_3	Ausfärbung
Mittelstellung mit	Endstellung mit					
m-Toluidin	Resorcin	braunroth	orangeroth	violett	—	bräunlich orange
m-Toluidin	m-Dimethylamidophenol	dunkelgrün metallglänzend	gelbroth	violett	rothviolett	rothbraun
m-Toluidin	1 . 5-Amidonaphtol	schwarz	violett	blaugrün	violett	blauschwarz
m-Toluidin	m-Toluylendiamin	grün metallglänzend	braunroth	blau	—	rothbraun
Amidokresoläther	β-Naphtol	grün metallglänzend	rothviolett	blau	rothviolett	dunkelviolett
Amidokresoläther	Chrysoidin	braunschwarz metallglänzend	rothbraun	dunkelgrün	rothbraun	braun
Amidokresoläther	1 . 5-Amidonaphtol	blauschwarz	rothbraun	braun	blauschwarz	blaugrau
p-Xylidin	Pyrazolon	braunroth	gelb	rothbraun	gelb	gelb
p-Xylidin	Chrysoidin	braun metallglänzend	rothbraun	blauschwarz	rothbraun	braun
p-Xylidin	m-Phenylendiamin	dunkelgrün	rothbraun	blau	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylamin	Chrysoidin	schwarz	braun	dunkelgrün	braun	braun
α-Naphtylamin	m-Toluylendiamin	schwarzbraun metallglänzend	braun	grün	dunkelviolett	dunkelviolett
o-Amidobenzylpyridinchlorid (diaz.).						
m-Toluidin	Resorcin	braun	braun	braunviolett	braun	braun
m-Toluidin	m-Toluylendiamin	schwarzbraun	rothbraun	blau	violettbraun	braun
Amidokresoläther	Chrysoidin	schwarzblau metallglänzend	braun	dunkelgrün	braun	braun
Amidokresoläther	β-Naphtol	dunkelgrün metallglänzend	violett	violett	violett	violett
p-Xylidin	Pyrazolon	braun	braun	violettbraun	braun	braun
p-Xylidin	m-Phenylendiamin	schwarz	rothbraun	blau	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylamin	Chrysoidin	dunkelgrün metallglänzend	rothbraun	grün	rothbraun	braun
α-Naphtylamin	β-Naphtol	dunkelbraun	violett	blau	blau	dunkelviolett
m-Toluidin	1 . 5-Amidonaphtol	schwarzbraun	braun	dunkelgrün	braun	braun
m-Toluidin	Dimethyl-m-amidophenol	dunkelgrün metallglänzend	rothbraun	violett	violett	rothbraun

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Pyridindisazofarbstoffen der allgemeinen Formel: (Amidobenzylpyridinchlorid [diaz.] + prim. Amin) (diaz.) + Azocomponente, darin bestehend, dass man unter Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 95530 o- oder p-Amidobenzylpyridinchlorid umsetzt mit primären aromatischen Aminen, die entstehenden Amidoazofarben wiederum diazotirt und verbindet mit Azocomponenten.
2. Ausführungsformen des unter Anspruch 1. geschützten Verfahrens, indem als primäre Amine in Mittelstellung zur Verwendung gelangen: p-Xylidin, Amidokresoläther, m-Toluidin, α-Naphtylamin und als Azocomponente in Endstellung: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β-Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol, Chrysoidin.

Nr. 105319. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 95530 vom 19. März 1896.

Vom 12. December 1897.

In dem Patente Nr. 95530 und Zusätzen wurden Disazofarbstoffe beschrieben, welche die technisch werthvolle Eigenschaft besitzen, Baumwolle neben Wolle in saurem Bade gleichmässig anzufärben. Dieselben enthalten sämmtlich als Componente eine aromatische Amidoammoniumbase, welche diazotirt mit wenigstens zwei aromatischen Kernen zu einem primären oder secundären Disazofarbstoff verkettet ist.

Eine Classe dieser Farbstoffe wird hergestellt, indem man Amidoazofarbstoffe, die dargestellt sind durch Einwirkung einer diazotirten Amidoammoniumbase der Patente Nr. 87997 und Nr. 88557 auf primäre Amine, diazotirt, und mit anderen kuppelungsfähigen Componenten, z. B. Resorcin (s. Patent Nr. 95530), weiter umsetzt.

Es wurde nun gefunden, dass als werthvolle Kuppelungssubstanz zur Erreichung reiner Gelbnuancen das im Patent Nr. 99381 benutzte Anilid der Acetessigsäure und im Phenylkern substituirte Homologe desselben in Anwendung kommen können. Die Farbstoffe, welche durch Kuppeln von Acetessiganilid (-o- und -p-toluid, -xylid) mit diazotirten Amidoammoniumazofarbstoffen erhalten werden, zeigen sämmtlich in vorzüglicher Weise die Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle in saurem Bade gleichmässig kräftig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangeroth in Nuancen, welche durch Combinationen des Zusatzpatentes nicht erreicht werden.

Namentlich zeichnet sich der Farbstoff Amidoammoniumbase (diaz.) + m-Toluidin (diaz.) + Acetessiganilid durch eine schöne grüne Uebersicht aus. Alkylgruppen im Phenylrest des Anilids beeinflussen die Nuance nur sehr wenig.

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe ist analog dem in dem Patent Nr. 95530 durch Beispiel I erläuterten.

Demnach werden z. B. 3,77 kg salzsaures m-Trimethylammoniumphenylazo-α-naphtylamin, dargestellt durch Einwirkung von diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium auf α-Naphtylamin, in circa 150 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 2,4 kg Salzsäure und 0,69 kg Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine mit 3 kg Natriumacetat versetzte wässerige Suspension von 1,9 kg fein zerriebenem Acetessiganilid einlaufen. Das Acetessiganilid geht dabei langsam in Lösung. Nach einiger Zeit wird angewärmt und mit Kochsalz ausgesalzen.

Ebenso geht die Farbstoffbildung vor sich, wenn das Acetessiganilid mittelst der äquivalenten Menge (1 Mol.) verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und mit der zur völligen Abstumpfung der Salzsäure nöthigen Menge Natriumacetat versetzt unter Rühren in die Diazolösung eingegossen wird.

Folgende Combinationen wurden hergestellt und als technisch werthvoll erkannt:

Amidoammoniumbase (diaz.) (Amidophenyltrimethylammonium)	+ α-Naphtylamin + p-Xylidin + m-Toluidin + m-Amidokresoläther	(diaz.) + Acetessiganilid (-toluidid, -xylidid).

Die Farbstoffe sind gelbe bis rothbraune Pulver, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Ihre weiteren Eigenschaften sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Amidoammoniumbase (diaz.) + α-Naphtylamin (diaz.) und:	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Nach längerem Stehen oder gelindem Erwärmen mit concentrirter H_2SO_4	Färbung auf Halbwolle
Acetessiganilid	rothbraunes Pulver	gelbbraun	grün	gelbgrün	orange
Acetessig-o-toluidid	braunes Pulver	bräunlich gelb	grün	gelbgrün	gelbbraun
Acetessig-p-toluidid	braunes Pulver	braunroth	grün	fahlgrün	braun
Acetessig-m-xylidid	rothbraunes Pulver	bräunlich gelb	grün	schmutziggrün	gelbbraun

Amidoammoniumbase (diaz.) + p-Xylidin (diaz.) und:	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Nach längerem Stehen oder gelindem Erwärmen mit concentrirter H_2SO_4	Färbung auf Halbwolle
Acetessiganilid	gelbbraunes Pulver	gelb	fuchsinroth	stumpf blauroth	gelb
Acetessig-o-toluidid	gelbbraunes Pulver	gelb	carmoisinroth	blauviolett	gelb
Acetessig-p-toluidid	orangegelbes Pulver	goldgelb	carmoisinroth	violett	gelb
Acetessig-m-xylidid	orangerothes Pulver	gelb	carmoisinroth	violett	gelb
Amidoammoniumbase (diaz.) + m-Toluidin (diaz.) und:					
Acetessiganilid	orangegelbes Pulver	goldgelb	carmoisinroth	blauviolett	gelb
Acetessig-o-toluidid	ziegelrothes Pulver	goldgelb	carmoisinroth	violett	gelb
Acetessig-p-toluidid	ziegelrothes Pulver	goldgelb	carmoisinroth	violett	gelb
Acetessig-m-xylidid	orangegelbes Pulver	goldgelb	carmoisinroth	violett	gelb
Amidoammoniumbase (diaz.) + m-Amidokresoläther (diaz.) und:					
Acetessiganilid	rothbraunes Pulver	orange	dunkelroth	blau	orangegelb
Acetessig-o-toluidid	rothes Pulver	orangegelb	rothviolett	blau	orangegelb
Acetessig-p-toluidid	braunes Pulver	orange	violett	blau	orangegelb
Acetessig-m-xylidid	rothes Pulver	orangegelb	violett	blau	orangegelb

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 95530 zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die 1 Mol. einer Amidoammoniumbase als Componente enthalten, darin bestehend, dass man Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotirt und unter Benutzung der durch das Patent Nr. 99381 geschützten Erfindung mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituirten Homologen umsetzt.

2. Ausführungsformen des unter Anspruch 1. bezeichneten Verfahrens, indem man die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotirtem Amidophenyltrimethylammonium und α-Naphtylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther diazotirt und mit Acetessiganilid, Acetessigtoluidid und Acetessigxylidid umsetzt.

Nr. 105349. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Baumwollfarbstoffen mittelst Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 10. August 1898.

In dem Patente Nr. 78834 ist ein Verfahren zur Darstellung einer m-Phenylendiamindisulfosäure beschrieben, welche als Ausgangsmaterial für die Herstellung werthvoller Farbstoffe Verwendung gefunden hat. In dem Patente Nr. 73369 ist nämlich gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf diese Säure Azofarbstoffe entstehen, welche sich in Nuancen und sonstigen Eigenschaften, namentlich aber durch die grosse Säurebeständigkeit vortheilhaft und ganz wesentlich von den Combinationen mit anderen m-Diaminderivaten, speciell der m-Phenylendiaminmonosulfosäure unterscheiden.

Weitere Untersuchungen hatten dann ergeben, dass sich nicht nur 1 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol. der m-Phenylendiamindisulfosäure zu vereinigen vermag, sondern dass auch die Combination derselben mit 2 Mol. (gleicher oder verschiedener) Diazoverbindungen gelingt.

Hingegen ist es trotz dieser grossen Reactionsfähigkeit der m-Phenylendiamindisulfosäure nicht gelungen, 2 Mol. derselben mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl etc. zu vereinigen; vielmehr entsteht mit letzterem, selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an m-Phenylendiamindisulfosäure, nur ein braunes, schwer lösliches Product, das auf 1 Mol. Benzidin 1 Mol. m-Phenylendiaminsulfosäure enthält.

Lässt man moleculare Mengen von m-Phenylendiamin und Tetrazodiphenyl aufeinander einwirken, so entsteht zwar gleichfalls ein brauner Körper. Während dieser aber einen fertigen, zur weiteren Combination nicht mehr geeigneten Disazofarbstoff darstellt, hat sich nun gezeigt, dass der oben erwähnte, aus Tetrazodiphenyl etc. und m-Phenylendiamindisulfosäure entstehende schwer lösliche Körper die Eigenschaften eines normalen Zwischenkörpers besitzt und sich in Folge dessen mit anderen Chromogenen zu Disazofarbstoffen vereinigen lässt.

Unter den auf diese Weise bisher dargestellten Farbstoffen haben sich diejenigen als besonders werthvoll erwiesen, welche aus den unter Anwendung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl dargestellten Zwischenkörpern durch Combination mit einem Nitrometadiamin (Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin) gemäss dem im Patent Nr. 80973 bezw. dessen Zusatz Nr. 83534 beschriebenen Verfahren entstehen.

Die ausserordentliche Farbkraft, das eigenthümliche Feuer und die grosse Säure- und Lichtbeständigkeit, welche die Azoderivate dieser

Nitro-m-diamine im Gegensatz zu den entsprechenden nicht nitrirten Derivaten aufweisen, finden sich auch hier wieder und sind im Verein mit den oben erwähnten bemerkenswerthen Eigenschaften der Azoderivate der m-Phenylendiamindisulfosäure die Ursache des hervorragenden technischen Effectes der hier in Frage kommenden Producte, welche ungebeizte Baumwolle in leuchtend orangefarbenen, wasch-, säure- und lichtbeständigen Tönen färben.

Wir erläutern das Verfahren an nachstehendem Beispiel:

94 Thle. Benzidin werden mit 345 Thln. Salzsäure von 19° B. und 70 Thln. Nitrit in bekannter Weise diazotirt, die mit Eis abgekühlte Tetrazolösung mit Soda alkalisch gemacht und mit einer wässerigen Lösung von ca. 156 Thln. m-phenylendiaminsulfosaurem Natron versetzt.

Nach etwa sechs Stunden ist die Bildung des rothbraunen, in Wasser kaum löslichen Zwischenkörpers beendet. Man filtrirt denselben zweckmässig ab, schlämmt ihn mit Wasser auf und trägt ihn dann in eine etwa 45° warme Lösung von 80 Thln. Nitro-m-phenylendiamin in ca. 30000 Thln. Wasser ein.

Man erwärmt unter Rühren ca. 12 Stunden auf 45°, erhitzt zum Schluss allmälig auf 90°, macht durch Sodazusatz alkalisch und salzt heiss aus.

Nach dem Erkalten wird der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Ganz ähnlich verfährt man bei Anwendung von Tolidin an Stelle von Benzidin und von Nitro-m-toluylendiamin anstatt des m-Phenylendiaminderivates. Die Tolidincombinationen sind deutlich röther wie die entsprechenden Benzidincombinationen, während die mit m-Nitrotoluylendiamin dargestellten Farbstoffe von den entsprechenden m-Phenylendiaminabkömmlingen weit weniger unterschieden sind.

Die erhaltenen Farbstoffe sind praktisch nur sehr wenig von einander verschieden.

Die Farbstoffe lösen sich mit oranger Farbe in heissem Wasser, auf Zusatz von Natronlauge wird die Farbe der wässerigen Lösung kaum verändert, durch Zusatz verdünnter Mineralsäure entstehen orangebräunliche Fällungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Benzidinfarbstoff mit bräunlichgelber, der Tolidinfarbstoff mit rothbrauner Farbe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung substantiver orangefarbener Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man die m-Phenylendiamindisulfosäure des Patentes Nr. 78834 anstatt mit den im Patent Nr. 73369 angeführten Diazoverbindungen hier mit der Tetrazoverbindung eines aromatischen p-Diamins combinirt und den entstandenen Zwischenkörper nach Maassgabe des durch Patent

Nr. 80973 bezw. dessen Zusatz Nr. 83534 geschützten Verfahrens mit Nitrometadiaminen vereinigt.

2. Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man als Tetrazoverbindungen von Paradiaminen diejenigen des Benzidins oder Tolidins und als Nitro-m-diamin Nitro-m-phenylendiamin verwendet.

Nr. 105433. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. November 1898.

Durch die Einwirkung der diazotirten Safranine auf die moleculare Menge β-Naphtol unter geeigneten Bedingungen entstehen bekanntlich blaue, basische, wasserlösliche Farbstoffe, welche man gewöhnlich als Azofarbstoffe bezeichnet. Dieselben behaupten heute, trotz ihrer mangelhaften Alkalibeständigkeit, in der Färbereitechnik einen ersten Platz.

Es wurde nun gefunden, dass die Diazoverbindungen der as-Dialkylsafranine unter bestimmten Bedingungen auf β-Naphtol auch in der Weise einwirken können, dass 2 Mol. der Diazoverbindung sich mit 1 Mol. β-Naphtol vereinigen. Die so gewonnenen Verbindungen sind blaue, basische, wasserlösliche Farbstoffe, welche oben genannte (durch Vereinigung von 1 Mol. diazotirtem Safranin mit 1 Mol. β-Naphtol entstehenden) Farbstoffe an Waschechtheit und Alkalibeständigkeit weit übertreffen.

Als as-Dialkylsafranine oder Gemenge dieser Safranine, welche das Ausgangsmaterial für die Herstellung unserer neuen Farbstoffe bilden, kommen hier zunächst die folgenden in Betracht:

Safranine	Erhalten durch Oxydation eines Gemenges von:
as-Dimethylphenosafranin	1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin + 2 Mol. Anilin
as-Diäthylphenosafranin	1 Mol. Diäthyl-p-phenylendiamin + 2 Mol. Anilin
as-Dimethyl-tolusafranin	1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin + 2 Mol. o-Toluidin
as-Diäthyl-tolusafranin	1 Mol. Diäthyl-p-phenylendiamin + 2 Mol. o-Toluidin
as-Dimethyl-pheno-tolusafranin	1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin
as-Diäthyl-pheno-tolusafranin	1 Mol. Diäthyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin
as-Dimethyl-pheno-p-tolusafranin	1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin

Safranine	Erhalten durch Oxydation eines Gemenges von:
as-Diäthyl-pheno-p-tolusafranin	1 Mol. Diäthyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin
as-Dimethyl-o-tolu-p-tolusafranin	1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin
as-Diäthyl-o-tolu-p-tolusafranin	1 Mol. Diäthyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin

Zum Zwecke der Darstellung der neuen Farbstoffe kann man z. B. etwa in folgender Weise verfahren:

16 kg Diäthylphenosafranin (2 Mol.) werden gelöst in 1700 Liter Wasser; die Lösung wird mit Eis abgekühlt und mit 8,62 kg Salzsäure 21° B. und 2,76 kg Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirt. In die so entstehende blaue Diazolösung lässt man unter gutem Rühren langsam einfliessen eine Lösung von 3 kg β-Naphtol (1 Mol.) in 3,8 kg Natronlauge (S. G. 1,437) und 200 Liter Wasser. Die Farbstoffbildung ist nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beendet. Man erwärmt nun auf 60 bis 70°, fällt den Farbstoff mit Kochsalz und etwas Chlorzink aus, filtrirt, presst und trocknet.

In manchen Fällen ist es zweckmässig, jedoch nicht unbedingt nothwendig, die Farbstoffbildung in Gegenwart von organischen Säuren vorzunehmen; man kann dann z. B. in folgender Weise arbeiten:

16 kg as-Dimethylphenosafranin, krystallwasserhaltiges Chlorzinkdoppelsalz (2 Mol.) werden gelöst in 1000 Liter Wasser und mit 8,62 kg Salzsäure 21° B. und 2,76 kg Nitrit diazotirt, wie im vorigen Beispiel beschrieben. Zu der so erhaltenen Diazolösung fügt man 11 kg Natriumacetat und lässt langsam einfliessen eine Lösung von 3 kg β-Naphtol (1 Mol.) in 2 kg Natronlauge (S. G. 1,437) und 150 bis 200 Liter Wasser. Zum Fertigmachen des Farbstoffs verfährt man genau wie im vorigen Beispiel.

Soll endlich die Farbstoffbildung in ammoniakalischer Lösung vor sich gehen, so bereitet man sich eine alkalische β-Naphtollösung, indem man die oben angegebene Naphtolmenge in überschüssiger Natronlauge löst. Diese Lösung versetzt man mit Salmiak oder mit einem anderen Ammoniaksalz und lässt langsam einfliessen in die nach Beispiel I bezw. II bereitete Diazolösung. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie oben angegeben.

An Stelle des as-Dimethyl- oder as-Diäthyl-phenosafranins kann man äquivalente Mengen der oben genannten homologen as-Dialkylsafranine verwenden.

Die so gewonnenen Farbstoffe sind die salzsauren Salze bezw. die Chlorzinkdoppelsalze der in Wasser und Aether fast unlöslichen, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslichen Farbbasen. Sie sind in Wasser leicht und vollkommen löslich und unterscheiden sich in ihren

Eigenschaften nur insofern, als ihre Nuance mit steigender Moleculargrösse des zu Grunde liegenden Dialkylsafranins etwas grünstichiger wird. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die neuen Farbstoffe mit grüner Farbe.

Dagegen unterscheiden sich die neuen Farbstoffe scharf von jenen eingangs erwähnten, welche durch Vereinigung von molecularen Mengen von diazotirtem as-Dialkylsafranin und β-Naphtol entstehen, wie in folgender Tabelle an einem Beispiele zum Ausdruck gebracht wird:

	Farbstoff aus 2 Mol. diazotirtem as-Diäthylphenosafranin + 1 Mol. β-Naphtol	Farbstoff aus 1 Mol. diazotirtem as-Diäthylphenosafranin + 1 Mol. β-Naphtol
Farbe der wässerigen Lösung	blau	rothblau
Farbe der wässerigen Lösung nach Zusatz von überschüssigem NH_3	rein grünblau	unverändert; später etwas röther
Lösung des Farbstoffs in concentrirter Schwefelsäure	grün	gelbbraun
Die mit Natronlauge aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs gefällte Basis ist:	grünblau; in Aether unlöslich; die wässerige Schicht färbt sich nach kurzer Zeit grün	violett; in Aether löslich, mit tief violetter Farbe; die wässerige Lösung färbt sich nach kurzer Zeit roth

Patentansprüche:

1. Das Verfahren zur Darstellung von blauen, basischen, wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. β-Naphtol einwirken lässt auf 2 Mol. eines diazotirten as-Dialkylsafranins.
2. Die besondere Ausführung des durch Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung der nachbenannten as-Dialkylsafranine: as-Dimethylphenosafranin, as-Diäthylphenosafranin, as-Dimethyltolusafranin, as-Diäthyltolusafranin, as-Dimethylphenotolusafranin, as-Diäthylphenotolusafranin, as-Dimethylpheno-p-tolusafranin, as-Diäthylpheno-p-tolusafranin, as-Dimethyl-o-tolu-p-tolusafranin, as-Diäthyl-o-tolu-p-tolusafranin.

Nr. 105667. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- bezw. α_3-monosulfosäure.

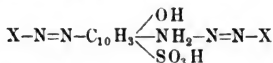
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 19. April 1895.

Blaue, blaugrüne bis schwarze Farben auf Baumwolle und Seide kann man in der Weise erzeugen, dass man primäre Monoazofarbstoffe

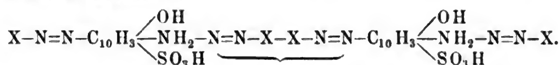
der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α-monosulfosäuren aufklotzt oder auffärbt und die so präparirte Waare nach dem Trocknen durch eine saure Di- oder Tetrazolösung passirt.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf die oben genannten Monoazofarbstoffe führt zu Farbstoffen, die nach dem Schema:



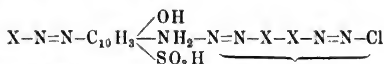
zusammengesetzt sind.

In analoger Weise sollte man durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen Körper erhalten, deren Constitution durch folgendes Bild zum Ausdruck käme:



Es wurde nun gefunden, dass die mit Tetrazolösungen (Tetrazodiphenyl, -ditolyl etc.) in oben genannter Weise auf der Faser entwickelten, bereits tiefschwarzen Farbstoffe noch eine freie Diazogruppe enthalten, welche, wenn sie nicht durch Seifen zerstört wird, einer weiteren Combination fähig ist unter Erzeugung hervorragender Färbeeffecte.

Die Tetrazoverbindungen reagiren hiernach mit den oben genannten Monoazofarbstoffen wider Erwarten in der Weise, dass Körper gebildet werden, die nach dem Schema:



zusammengesetzt sind.

X repräsentirt den Kern eines aromatischen Monamins und X—X den Kern eines aromatischen Diamins.

Der unterstrichene Atomcomplex bezeichnet die Tetrazoverbindung.

Wird die nach unten stehendem Beispiel I mit dem Monoazofarbstoff präparirte und mit Tetrazolösung behandelte, blau oder blaugrün etc. gefärbte Baumwolle oder Seide direct in ein alkalisches β-Naphtolbad gebracht oder mit essigsaurer oder sodaalkalischer m-Phenylendiaminlösung getränkt, so erhält man prachtvoll tiefviolett-, blau- und grünlichschwarze Färbungen von grosser Echtheit.

An Stelle von β-Naphtol können auch andere Phenole und Amine verwendet werden. Selbst eine grosse Zahl ihrer Sulfo- und Carbonsäuren führt zu tiefschwarzen Färbungen, die jedoch wegen ihrer geringen Waschechtheit nicht denselben Werth besitzen.

Der Unterschied des Verfahrens gegenüber demjenigen des Patentes Nr. 66351 beruht u. A. auf der abnormen Combinationsfähigkeit der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-$(\alpha)_3$-monosulfosäure.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66351 wird beispielsweise der aus p-Nitranilin und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H in saurer Lösung gebildete Monoazofarbstoff in Substanz in alkalischer Lösung mit einer Tetrazoverbindung combinirt und das so erhaltene Zwischenproduct mit einem Amin oder Phenol in alkalischer Lösung vereinigt. Nach dem vorliegenden Verfahren werden die auf der Faser befindlichen Monoazofarbstoffe der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- (oder α_3-) monosulfosäure mit einer sauren Lösung einer Tetrazoverbindung behandelt und das so erhaltene Zwischenproduct mit einem Amin oder Phenol in alkalischer Lösung vereinigt.

Dieses Färbeverfahren ist nur durch die Anwendbarkeit eines sauren Entwickelungsbades (Tetrazolösung) praktisch verwendbar, da eine alkalische Lösung von Tetrazodiphenyl eine viel zu geringe Beständigkeit hat, um den Anforderungen der Färbetechnik zu genügen. In saurer Tetrazolösung ist aber andererseits das Combinationsvermögen der in saurer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffe der Amidonaphtoldisulfosäure H so gering, dass es praktisch gar nicht möglich ist, ein Schwarz bildendes Zwischenproduct zu entwickeln.

Das hier beschriebene Verfahren ist aber von dem des Patentes Nr. 66351 nicht nur hinsichtlich der Anwendung der im Uebrigen bekannten Methoden durchaus verschieden, sondern auch in Bezug auf den erzielten Effect. Während man nämlich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66351 nur Wollfarbstoffe und substantive Farbstoffe verschiedener Nuancen für Baumwolle ausserhalb der Faser erhält, ist es gelungen, tiefviolett-, blau- und grünlichschwarze Azofarbstoffe für Baumwolle und Seide auf der Faser zu erzeugen, die das Anilinschwarz an Schönheit erreichen. Dieser erzielte Erfolg, der bisher in der Technik vergeblich angestrebt wurde, kann nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66351 gar nicht erreicht werden und wird in demselben auch thatsächlich nicht bezweckt.

Beispiel I.

25 bezw. 100 oder 200 g des aus 1 Mol. der Diazoverbindung des p-Dichloranilins und 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure in saurer Lösung dargestellten Farbstoffes werden unter Zusatz von 5 bezw. 20 oder 40 g Aetznatron in 10 Liter Wasser gelöst, mit dieser Lösung wird der zu färbende Stoff geklotzt, nach dem Trocknen passirt man denselben durch eine etwa 1 proc. Lösung von Tetrazodiphenylacetat, und wenn die Farbstoffbildung beendet ist, was man daran erkennt, dass eine Probe des Stoffes in 2,5 proc. Sodalösung von 60 bis 70° C. nicht mehr violett ausläuft, bringt man die Waare nach dem Spülen in eine β-Naphtollösung, die im Liter 15 g β-Naphtol, 50 g Türkischrothöl und 2,5 g Natronhydrat gelöst enthält.

Die Combination verläuft sehr rasch und ist nach ein bis zwei Minuten beendet. Die Beendigung ist leicht erkennbar an dem Farbenumschlag von Grünlichschwarz nach Violettschwarz.

In diesem Beispiel kann das β-Naphtol durch die äquivalenten Mengen der in der folgenden Tabelle angeführten Verbindungen ersetzt werden; man erhält dabei die nachstehend angeführten Nuancen:

α-Naphtol	blauschwarz,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin . . .	blau bis blauschwarz,
$\alpha_1 \alpha_3$-Dioxynaphtalin . . .	bläuliches Schwarz,
$\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin . . .	blauviolettes Schwarz,
Diäthyl-m-amidophenol . .	blaugrünes Schwarz,
Phenol	grünschwarz,
Resorcin	grauviolettes Schwarz.

Beispiel II.

Die wie in dem Beispiel I mit Monoazofarbstoff geklotzte, mit Tetrazoverbindung behandelte und gespülte Waare wird in eine Lösung von 20 g m-Phenylendiamin und 10 g Soda im Liter eingeführt und ca. fünf Minuten umgearbeitet. Die Combination ist beendet, wenn ein Farbenumschlag von Grünblau nach Kohlschwarz stattgefunden hat.

Wird das m-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge m-Toluylendiamin ersetzt, so erhält man nahezu die gleiche Nuance.

Beispiel III.

Ersetzt man in den Beispielen I und II den Farbstoff aus 1 Mol. p-Dichlordiazobenzol und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure durch den aus 1 Mol. α-Diazonaphtalin und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, so erhält man beim Entwickeln mit β-Naphtol reiner blauschwarze, d. h. weniger rothstichige, beim Entwickeln mit m-Phenylendiamin aber mehr grünschwarze Nuancen wie dort.

In den genannten Beispielen können die angewendeten Monoazofarbstoffe ohne wesentliche Aenderung des Verfahrens durch andere von der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3- oder -α_2-monosulfosäure sich ableitende Monoazofarbstoffe ersetzt werden, ebenso die in den Beispielen benutzten Phenole und Amine durch äquivalente Mengen anderer unsulfirter Phenole und Amine.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung braun-, blau- oder grünlichschwarzer Polyazofarbstoffe auf Baumwolle und Seide, darin bestehend, dass man die aus Monoazofarbstoffen der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3- oder α_2-monosulfosäure mit Tetrazoverbindungen auf der Faser erzeugten Farbstoffe mit unsulfirten Phenolen oder Aminen kuppelt.
2. Die besondere Ausführungsform des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die mit den Monoazofarbstoffen — dargestellt aus p-Diazodichlorbenzol und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- oder -α_3-monosulfosäure oder aus α-Diazonaphtalin und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- oder -α_3-monosulfo-

säure — und mit Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl in saurer Lösung auf der Faser erzeugten Farbstoffe durch alkalische Lösungen von α- oder β-Naphtol, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1\alpha_3$-Dioxynaphtalin, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, Diäthyl-m-amidophenol, Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin passirt.

Nr. 106230. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Stilbenreihe.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 24. August 1897.

Wenn man die in dem Patente Nr. 101760 (I. Zusatz zu Patent Nr. 100613) beschriebenen Condensationsproducte aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit Anilin und seinen Derivaten in alkalischer Lösung einer weiteren Oxydation unterwirft, so werden dieselben in noch wesentlich grünlicher und reiner gelb färbende Producte übergeführt, welche einer höheren Oxydationsstufe angehören. Durch ihre sehr reinen Töne, sowie durch grosse Echtheit gegen alle Einflüsse, wie Licht, Chlor, Säuren, Alkalien, besitzen die neuen Oxydationsproducte technischen Werth; sie sind ferner vorzüglich geeignet zum Färben gemischter Gewebe.

Als Oxydationsmittel dienen am besten dieselben, welche für die Darstellung der Dinitrodibenzyldisulfosäure gebraucht werden, nämlich Hypochlorite, Hypobromite oder Persulfate.

Beispiel I.

15 kg des aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure und Anilin erhaltenen Condensationsproductes werden in 200 Liter heissem Wasser gelöst und mit 80 Liter einer 2 proc. unterchlorige Säure enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit einige Zeit auf ca. 80° erwärmt. Die Lösung wird ausgesalzen und der als lebhaft hellgelb gefärbter Niederschlag ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide in ausserordentlich reinen und echten grünlichgelben Tönen. Durch Reductionsmittel wird der Farbstoff in Diamidostilbendisulfosäure und Anilin gespalten. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange gefärbt.

Beispiel II.

20 kg des aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure und Sulfanilsäure erhaltenen Condensationsproductes werden in 200 Liter heissem Wasser gelöst, hierauf 10 kg Kaliumpersulfat zugefügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise isolirt. Er färbt ähnlich wie der des vorigen Beispiels.

Die erhaltenen Farbstoffe zeigen folgende Nuancen: p-Dinitrodibenzyldisulfosäure condensirt mit:

Anilin	und nachoxydirt	grünlichgelb,
o-Toluidin		"
m-Toluidin		"
p-Toluidin		"
m-Xylidin		goldgelb,
ψ-Cumidin		"
m-Nitranilin		"
p-Sulfanilsäure		grünlichgelb,
m-Sulfanilsäure		"

Sämmtliche Farbstoffe lösen sich mit Orangefarbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Die beiden letzteren eignen sich wegen ihrer grossen Löslichkeit mehr zum Färben von Wolle und Seide als von ungebeizter Baumwolle.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe, darin bestehend, dass die zufolge Patent Nr. 101760 erhaltenen Condensationsproducte aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure und einer der folgenden Verbindungen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Nitranilin, m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure mit in alkalischer Lösung wirkenden Oxydationsmitteln, wie Hypochlorite, Hypobromite, Persulfate, behandelt werden.

Nr. 106725. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 31. Januar 1899.

In der Patentschrift Nr. 101274 ist eine Reihe von schwarzen secundären Disazofarbstoffen mit α-Naphtylamin in Mittelstellung beschrieben, bei welchen als erste Componente p-Amidodiphenylaminsulfosäuren und deren Homologen angewendet werden.

Es wurde nun gefunden, dass man eine neue Reihe schwarzer Disazofarbstoffe von gleichfalls hohem Werthe erhält, wenn man als Anfangscomponente nicht Amidodiphenylaminsulfosäuren verwendet, sondern Sulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins.

Beispiel I.

31,4 kg Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäure (erhalten durch Wechselwirkung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und β-Naphtylamin) werden in salzsaurer Lösung mit Nitrit diazotirt und in üblicher Weise mit 14,5 kg α-Naphtylamin combinirt. Die Amidoazoverbindung wird dann wieder diazotirt, wobei sich die entstehende Diazoazo-

verbindung als bräunlichgelber Niederschlag ausscheidet. Fügt man dieses Product nun zu einer alkalisch gehaltenen Lösung von 22½ kg $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure, so entsteht ein Disazofarbstoff, der sich durch grosse Intensität auszeichnet und Wolle in saurem Bade tief blauschwarz färbt.

Beispiel II.

39,5 kg Amidophenyl-β-naphtylamindisulfosäure (erhalten durch Wechselwirkung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und β-Naphtylaminsulfosäure Brönner) werden diazotirt und in analoger Weise wie im vorstehenden Beispiel mit α-Naphtylamin combinirt. Lässt man die wieder diazotirte Amidoazoverbindung alsdann auf eine alkalisch gehaltene Lösung von 22½ kg β-Naphtolsulfosäure Schaeffer einwirken, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade gleichfalls tief blauschwarz färbt.

Die im Beispiel II erwähnte Amidophenyl-β-naphtylamindisulfosäure kann durch die isomeren Säuren ersetzt werden, welche sich darstellen lassen durch Einwirkung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure auf andere Sulfosäuren des β-Naphtylamins.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe mit α-Naphtylamin in Mittelstellung, dadurch gekennzeichnet, dass Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren als erste Componente, Naphtolsulfosäuren als endständige Componenten verwendet werden.

Nr. 107498. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten sulfurirter Azofarbstoffe des β-Naphtylamins und seiner Derivate.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 13. October 1898.

Lässt man auf sulfurirte Azofarbstoffe, welche sich von β-Naphtylamin oder dessen Substitutionsproducten und Diazoverbindungen ableiten, Oxydationsmittel einwirken, so erhält man meist in reinem Zustande farblose Producte, welche vermuthlich den Pseudoazimidrest enthalten und in für die Farbentechnik werthvolle Amido- und Hydroxylderivate übergeführt werden können.

Aehnliche Producte wurden schon von Zincke (s. Ber. 18, 3134) erhalten, sind aber wegen Verwendung zu theurer Materialien (Alkohol, Eisessig, Chromsäure, o- und p-Amidophenol u. s. w.), schwerer Reinigung der erhaltenen Producte und ungenügender Ausbeute technisch nicht brauchbar. Die Oxydation sulfurirter Farbstoffe ist dort nicht beschrieben. Schon ihre zu geringe Löslichkeit in Alkohol oder Eisessig schliesst die allgemeine Anwendbarkeit der Methode aus; zudem schien die Reaction nicht ohne Weiteres auf die sulfurirten o-Amidoazofarbstoffe übertragbar, wie aus den Angaben von Witt und Schmitt (Ber. 27, 2376) hervorgeht.

Ein nicht sulfurirtes Pseudoazimid oder Triazol, welches aber aus zwei Benzolkernen entstanden ist, wurde in kleiner Menge aus dem Nebenproduct der Amidoazobenzolfabrikation isolirt (Ber. 21, 1635). Eine fabrikatorische Herstellung sulfirter Triazole ist auf diesem Wege nicht möglich.

Als Fabrikationsverfahren ebenso wenig geeignet ist die in den Ber. 28, 2201 beschriebene Methode der Einwirkung von Thionylchlorid auf o-Amidoazofarbstoffe. Abgesehen von Preisrücksichten, liefert sie erstens Gemenge verschiedener Producte, zweitens erfordert sie die Anwendung von Benzol, worin sulfirte Azofarbstoffe unlöslich sind.

Weitere Mittheilungen über Pseudoazimide oder Triazole und Azimide haben Zincke und seine Mitarbeiter in den Ann. 240, 110; 249, 350; 255, 339 veröffentlicht; jedoch handelt es sich dort nur um vergleichende Versuche über die Azimide (erhalten aus o-Diaminen und salpetriger Säure) und Triazole (Oxydationsproducte von o-Amidoazoverbindungen), welche ergaben, dass zwei Reihen isomerer Verbindungen existiren. Neue Angaben über die Herstellung von Triazolen, besonders sulfirter, finden sich auch dort nicht.

Sulfirte Triazole, welche die Sulfogruppe aber immer nur in einem Kern enthalten können, sind von Witt und Schmitt (Ber. 27, 2374) als Nebenproducte bei der Darstellung von Farbstoffen aus β-Naphtyltoluolsulfamid und zum Theil durch Oxydation dieser β-Naphtyltoluolsulfamidfarbstoffe erhalten worden. Die hohen Kosten und die Umständlichkeit der Herstellung von β-Naphtyltoluolsulfamidfarbstoffen machen auch dieses Verfahren als Fabrikationsmethode unbrauchbar; es wurde daher von denselben Autoren versucht, diese Oxydationsproducte aus nicht substituirten sulfirten Azofarbstoffen des β-Naphtylamins zu erhalten, jedoch ohne Erfolg: „weil es vermuthlich erforderlich ist, dass im Anfang des Oxydationsprocesses die vorhandene Amidogruppe vor einem in anderer Richtung verlaufenden Angriff geschützt sei“ (Ber. 27, 2376).

Es war daher eine technisch brauchbare Methode für die Herstellung derartiger Substanzen unbekannt.

Eingehende Versuche haben nun ergeben, dass es, entgegen den Angaben von Witt und Schmitt, unter geeigneten Bedingungen gelingt, nicht nur den Farbstoff aus Sulfanilsäure-azo-β-naphtylamin, sondern auch alle anderen o-Amidoazofarbstoffe sowohl mit Ferricyankalium als auch mit den meisten anderen Oxydationsmitteln sehr glatt in Triazole überzuführen. Die Ausbeuten sind fast theoretische und die erhaltenen Producte ohne Reinigung zur Weiterverarbeitung geeignet. Die Reaction ist, wie die Prüfung einer grossen Zahl von o-Amidoazofarbstoffen ergab, von allgemeiner Anwendbarkeit.

Dadurch ist eine grosse Zahl werthvoller Roh- und Zwischenproducte der Farbstoffindustrie leicht zugänglich geworden, womit ein hervorragender technischer Fortschritt verbunden ist.

Die Oxydation der Azofarbstoffe kann sowohl in saurer als in alkalischer Lösung unter Anwendung verschiedener Oxydationsmittel erfolgen, sie verläuft besser in alkalischer Lösung, liefert dann reinere Producte und bessere Ausbeuten.

Die folgenden Beispiele mögen die Anwendung verschiedener Oxydationsmittel auf verschiedene Farbstoffe erläutern.

Beispiele.

1. Oxydation des Farbstoffes p-Amidoacetanilid + Amido-R-Salz in saurer Lösung.

Man säuert die 2- bis 3proc. wässerige Lösung von 25,5 Thln. des durch Einwirkung von diazotirtem p-Amidoacetanilid auf Amido-R-Salz erhaltenen Farbstoffes mit 25 bis 50 Thln. Schwefelsäure von 66° B. an und lässt bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 3,2 Thln. Kaliumpermanganat in 300 Thln. Wasser unter Rühren zufliessen. Nach vollendeter Reaction wird aufgekocht, wobei gleichzeitig Abspaltung der Acetylgruppe eintritt, mit Soda alkalisch gemacht und nach dem Erkalten abfiltrirt. Man kann das Filtrat direct zur Farbstoffbildung verwenden oder das Oxydationsproduct durch festes schwefelsaures Ammon ausfällen.

Das Kaliumpermanganat kann durch die äquivalente Menge Bleisuperoxyd ohne weitere Aenderung des Verfahrens ersetzt werden.

2. Oxydation von p-Nitranilin-azo-Amido-R-Salz in alkalischer Lösung.

500 Thle. des Farbstoffes werden in der 30- bis 40fachen Menge Wasser gelöst, 900 Thle. Natronlauge von 35° B. zugegeben und unter andauerndem Erhitzen und Rühren 360 Thle. Bleisuperoxyd ziemlich rasch eingetragen. Wenn die Farbe der auf Papier auslaufenden Lösung sich nicht mehr ändert, wird mit verdünnter Schwefelsäure (450 Thle. H_2SO_4 enthaltend) neutralisirt, filtrirt und mit Chlorkalium aus dem Filtrat das citronengelbe Oxydationsproduct gefällt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

3. Oxydation von Naphthionsäureazo-β-naphtylamin in alkalischer Lösung.

Die aus 143 Thln. β-Naphtylamin durch Combination mit der entsprechenden Menge diazotirter Naphthionsäure in alkalischer oder saurer Lösung (in letzterem Falle nach dem Neutralisiren) erhaltene Reactionsflüssigkeit, worin der Farbstoff nicht gelöst zu sein braucht, wird bei ca. 50° mit einer Lösung von Natriumhypochlorit unter Rühren so lange versetzt, bis der Niederschlag hellgelb geworden ist oder eine in Wasser gelöste Probe einen nur schwach gefärbten Auslauf giebt; nach dem Erkalten wird filtrirt und gepresst. Aus der Mutterlauge können mit Salz noch geringe Mengen Oxydationsproducte

abgeschieden werden. Die Temperatur kann ohne wesentliche Aenderung des Endresultates erhöht oder erniedrigt werden. Ausbeute fast quantitativ.

4. Oxydation von Sulfanilsäureazo-Amido-R-Salz in alkalischer Lösung.

500 Thle. Farbstoff werden in ca. 10 proc. Lösung, welche bis zum Schlusse durch Soda deutlich alkalisch gehalten wird, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur unter Rühren so lange mit einer ca. 3 proc. Chlorkalklösung versetzt, bis eine Probe auf Filtrirpapier nur noch schwach gefärbt ausläuft. Man filtrirt hierauf vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk ab und fällt im Filtrat das Oxydationsproduct mit Salz.

5. Oxydation von Sulfanilsäureazo-Brönnersäure in alkalischer Lösung.

Zu einer aus 182 Thln. Diazosulfanilsäure und der entsprechenden Menge Brönnersäure in alkalischer Lösung erhaltenen Combinationsflüssigkeit werden 800 Thle. Ferricyankalium, gelöst in 2000 Thln. Wasser und 560 Gewthle. Natronlauge von 35° B. zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Auslauf am Papier nur noch schwach gelb gefärbt ist. Aus der Reactionslauge wird das Oxydationsproduct mit Chlorkalium gefällt.

Die so erhaltenen Substanzen bilden in reinem Zustande je nach dem Einfluss der im Molecül befindlichen Substituenten farblose oder schwach gelblich gefärbte krystallinische Körper, welche sehr beständig sind und sich im Wasser je nach der Zahl der Sulfogruppen schwerer oder leichter lösen. Verdünnter Alkohol löst in der Regel schwer. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich ohne Veränderung mit schwach gelblicher bis grünlicher oder bläulicher Fluorescenz, und fallen auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Durch ihre Beständigkeit sind sie zu weiteren Umsetzungen sehr geeignet.

Patentanspruch: Die Darstellung von Oxydationsproducten, welche keinen Farbstoffcharakter haben, aus sulfurirten Azofarbstoffen des β-Naphtylamins und seiner Derivate unter Verwendung von Bleisuperoxyd und Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel in saurer Lösung und von Bleisuperoxyd, Ferricyankalium, Chlorkalk als Oxydationsmittel in alkalischer Lösung.

Nr. 107516. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Alkylamidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure.

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Mühlheim a. M.

Vom 21. Februar 1897.

Die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure (B) ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in Combination mit Diazokörpern Azofarbstoffe von ausnehmend tiefer Nuance liefert. Es wurde nun die Beobachtung

gemacht, dass man unter Anwendung der in der Amidogruppe alkylirten Säure noch beträchtlich weiter in der Vertiefung der Nuance kommen kann; die neue $\alpha_1\alpha_4$-Alkylamidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure ist sogar unter allen bis jetzt dargestellten Farbstoffcomponenten diejenige, mit welcher man die blauesten bezw. grünsten Farbtöne erzielt. Sie unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von anderen bis jetzt dargestellten alkylirten Amidonaphtolsulfosäuren (vgl. Patent Nr. 86716, 90274, 95624).

Zur Ausführung der Alkylirung bedient man sich der für Amidonaphtole bekannten Methoden, jedoch mit der Vorsicht, dass nicht durch zu hohe Temperatur die Sulfogruppe in der α_3-Stellung wieder eliminirt wird. Um z. B. die äthylirte Säure zu gewinnen, werden 3 kg der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure nach dem Verfahren des englischen Patentes Nr. 19253/1895 in die $\beta_2\alpha_3$-Disulfosäure verwandelt, letztere alsdann in 15 Liter Wasser und 0,5 kg Soda gelöst und unter Zusatz von 10 Liter Alkohol und 1,5 Liter Bromäthyl im geschlossenen Gefässe etwa 12 Stunden auf 90° erhitzt. Hierauf wird angesäuert und Alkohol und Bromäthyl abdestillirt. Die alkylirte Säure krystallisirt aus der concentrirten Lösung; sie ist leichter löslich wie die nicht alkylirte Säure und durch Kochsalz nur schwer abzuscheiden. Mit salpetriger Säure liefert sie eine gelbe Lösung, welche mit Soda nicht in Violett umschlägt. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° C. wird die α_3-Sulfogruppe abgespalten.

In den folgenden Beispielen tritt der oben angegebene, unter Anwendung der neuen Alkylamidonaphtoldisulfosäure erzielte Fortschritt deutlich hervor.

1. Eine Lösung der aus Amidoazobenzol in bekannter Weise erhaltenen Diazoverbindung giesst man in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung der molecularen Menge Aethylamidonaphtoldisulfosäure. Der Farbstoff bildet sich sofort und wird durch Aussalzen isolirt; er färbt Wolle in saurem Bade blaugrün, während mit anderen Farbstoffcomponenten nur rothe, bordeauxfarbene oder blauschwarze Töne erreicht werden.

2. Naphthionsäure wird in bekannter Weise diazotirt, man stumpft die freie Mineralsäure mit Natriumacetat ab und setzt hierauf eine Lösung der molecularen Menge von alkylirter Amidonaphtoldisulfosäure zu. Nach Beendigung der Farbstoffbildung wird aufgekocht und ausgesalzen. Der Farbstoff färbt Wolle blau, während mit anderen Farbstoffcomponenten nur rothe oder grauviolette Töne erhalten werden.

3. p-Nitranilin wird in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazolösung fliesst zu einer sodaalkalisch gehaltenen Lösung der molecularen Menge Aethylamidonaphtoldisulfosäure. Der Farbstoff entsteht rasch und wird durch Aussalzen in der Wärme isolirt; er färbt Wolle schwarz, während man mit anderen Farbstoffcomponenten nur Orseille- oder

violette Töne bekommt. Ein Monoazofarbstoff von gleich tiefer Nuance ist bis jetzt noch nicht erhalten worden.

4. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure wird in der üblichen Weise diazotirt; die Diazoverbindung fliesst zu einer sodaalkalischen Lösung der molecularen Menge Aethylamidonaphtoldisulfosäure. Man erhält einen Farbstoff, der Wolle und Baumwolle in grünlich stahlblauen Tönen anfärbt, während sonst nur rothe oder grauviolette Töne erzielt werden.

5. p-Amidosalicylsäure wird nach bekannter Methode diazotirt, mit α-Naphtylamin gekuppelt und die erhaltene Amidoazoverbindung wie üblich weiter diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung liefert mit der molecularen Menge Aethylamidonaphtoldisulfosäure, in alkalischer Lösung combinirt, einen Farbstoff, welcher Wolle in grünen Tönen anfärbt und in gleicher Nuance auf gechromter Wolle aufzieht. Der Farbstoff zeigt gute Echtheitseigenschaften. Mit anderen Farbstoffcomponenten wird zum Theil überhaupt kein Resultat erzielt, zum Theil resultiren braune oder schwarze Töne.

6. Die Tetrazoverbindung aus Tolidin wird zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure gekuppelt und das erhaltene Zwischenproduct hierauf mit einer sodaalkalischen Lösung der molecularen Menge Aethylamidonaphtoldisulfosäure (zweckmässig bei Gegenwart von etwas Natronlauge) vereinigt. Der erhaltene Tetrazofarbstoff wird heiss ausgesalzen und färbt ungebeizte Baumwolle rein grün. Alle bisherigen substantiven grünen Baumwollfarbstoffe konnten nur durch eine viel grössere Anhäufung farbstoffbildender Gruppen im Molecül erzeugt werden (vgl. die amerikanischen Patente Nr. 514599 und 603645). Die entsprechende Combination mit $\alpha_1\alpha_4$-Aethylamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure liefert nur ein Oliv. In anderen Fällen werden bekanntlich violette, braune, rothe etc. Farbstoffe erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Aethylamidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure combinirt wird mit Diazoazobenzol, diazotirter Naphthionsäure, diazotirtem p-Nitranilin, diazotirter Dehydrothiotoluidinsulfosäure, der Diazoverbindung aus p-Amidosalicylsäure-azo-α-Naphtylamin, Tolidin-azo-salicylsäure.

Nr. 107731. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Disazofarbstoffen mittelst Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-Toluylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 105349 vom 10. August 1898.

Vom 1. März 1899.

In der Patentschrift Nr. 105349 ist die Darstellung von sehr werthvollen Farbstoffen beschrieben, welche dadurch erhalten werden,

dass man Benzidin bezw. Tolidin mit 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure zu einem Zwischenproduct vereinigt und auf dieses 1 Mol. Nitro-m-phenylendiamin einwirken lässt.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen alle guten Eigenschaften der vom Nitro-m-phenylendiamin sich ableitenden Farbstoffe, leuchtend schöne Nuance, grosse Farbkraft und sehr gute Echtheit gegen Licht, Säuren und Chlor. Dabei sind sie von weit grösserer Löslichkeit als die Farbstoffe der Patente Nr. 80973 und 83534, aus Benzidindisulfosäure (Pyraminorange R). Ihre Nuancen sind jedoch gelber bezw. grüner als die der letzteren, so dass das Bedürfniss nach leicht löslichen orangefarbenen Farbstoffen von der Nuance des Pyraminorange R, welches sich bereits ein ausgedehntes Absatzgebiet erobert hat, bestehen blieb. Es hat sich nun gezeigt, dass das gewünschte Ziel erreicht wird, wenn man an Stelle der im Verfahren des Patentes Nr. 105349 benutzten Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Diamin und 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure hier das in der Patentschrift Nr. 41095 beschriebene Zwischenproduct aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Amido-R-Säure) oder aber das entsprechende mittelst β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Amido-F-disulfosäure) dargestellte Zwischenproduct verwendet und diese mit 1 Mol. Nitro-m-diamin vereinigt.

Alle die guten Eigenschaften, welche sich anscheinend stets dann bei einem Azofarbstoff vorfinden, wenn er das als so überaus werthvoll erkannte Nitro-m-phenylendiamin als Componente enthält, zeichnen auch die neuen Producte aus, nämlich: Lebhaftigkeit und Schönheit der Nuance, grosse Farbstärke und Ergiebigkeit, sowie Echtheit bei allen in Frage kommenden Agentien. Zudem besitzen die neu dargestellten Farbstoffe Nuancen, welche nur unwesentlich von der des Pyraminorange R abweichen, und sie haben dabei dieselbe gute Löslichkeit wie die Farbstoffe des Patentes Nr. 105349. Dieses Ergebniss war in keiner Weise vorauszusehen; rücksichtlich der Nuancen hätte man nach den vorliegenden Erfahrungen eine weit über das gewünschte Ziel hinausgehende Röthung erwarten sollen und ausserdem ist sehr bemerkenswerth, dass trotz der erreichten leichten Löslichkeit kein Rückgang in Bezug auf Affinität zur Faser stattgefunden hat.

Beispiel: Das aus 92 Thln. Benzidin nach dem im Patente Nr. 41095 beschriebenen Verfahren dargestellte Zwischenproduct aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R (β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure) wird nach dem Filtriren und Abpressen mit wenig Wasser angeschlämmt und in eine 45 bis 50° C. heisse Lösung von ca. 80 Thln. Nitro-m-phenylendiamin in ca. 30 Liter Wasser eingetragen. Man erhitzt nun unter Umrühren vier Stunden auf 50° C., dann allmälig auf 90° C.

Wenn die Farbe des Gemisches hell bräunlichroth geworden ist, wird mit Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff mittelst Kochsalz-

lösung ausgesalzen, filtrirt und abgepresst. Derselbe erzeugt auf Baumwolle ein lebhaftes Rothorange.

In der gleichen Weise erhält man die übrigen Farbstoffe, wenn man an Stelle des im obigen Beispiel verwendeten Zwischenproductes aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R das entsprechende Zwischenproduct aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (F) benutzt, oder wenn man das als zweite Componente verwendete Nitro-m-phenylendiamin durch Nitro-m-toluylendiamin ersetzt.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Combinationen giebt die nachstehende tabellarische Uebersicht:

	+ 1 Mol. Nitro-m-phenylendiamin			+ 1 Mol. Nitro-m-toluylendiamin		
	Farbe der wässerigen Lösung	Auf Zusatz von Salzsäure	Auf Zusatz von wenig Natronlauge	Farbe der wässerigen Lösung	Auf Zusatz von Salzsäure	Auf Zusatz von wenig Natronlauge
Benzidin + 1 Mol. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	orangeroth	röthlichbraune Fällung	orangeroth mit theilweiser Fällung	orangeroth	röthlichbraune Fällung	orangeroth mit theilweiser Fällung
Benzidin + 1 Mol. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	orangeroth	vollständig braune Fällung	gelborange ohne Fällung	orange	theilweise gelbbraune Fällung	orange ohne Fällung

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Patent Nr. 105349 verwendeten Zwischenkörper aus 1 Mol. Benzidin bezw. Tolidin und 1 Mol. m-Phenylendiamin-disulfosäure hier den in der Patentschrift Nr. 41095 beschriebenen Zwischenkörper aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bezw. das entsprechende Zwischenproduct aus der β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure verwandelt und dieselben gemäss dem durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 105349 geschützten Verfahrens mit Nitro-m-diaminen combinirt.
2. Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man als Nitro-m-diamine Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin verwendet.

Nr. 108215. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 29. Juli 1893.

Die Erfindung besteht in der Herstellung eines schwarzen, Baumwolle ohne Beizen färbenden Azofarbstoffes, welcher sich auszeichnet durch seine grosse Ergiebigkeit, sowie durch Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien, Licht und Luft.

Das Verfahren zur Darstellung ist folgendes:

21,2 kg Tolidin werden in üblicher Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die letztere lässt man zu einer Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure G (in Form ihres Natronsalzes), die mit 30 kg Soda versetzt ist, zulaufen. Nach erfolgter Bildung des Zwischenproductes wird mit 90 kg Salzsäure von 20° B. angesäuert und durch Zufliessenlassen einer Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung giebt man alsdann in eine Lösung von 30 kg m-Toluylendiamin und 30 kg Soda. Nach längerem Rühren wird aufgekocht, der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet.

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in seifen- oder salzhaltiger Flotte tiefschwarz. Er übertrifft an Tiefe der Nuance alle im Handel befindlichen schwarzen bezw. blauschwarzen Tetrazofarbstoffe, mit welchen tiefschwarze Töne nur dadurch erzielt werden können, dass man die Farbstoffe auf der Faser nochmals diazotirt und mit Hülfe gewisser Amine und Phenole entwickelt. Diesen umständlicheren und mit verschiedenen Operationen verknüpften Verfahren gegenüber bedeutet daher das unserige einen erheblichen technischen Fortschritt, der durch die specielle Auswahl der bei unserer Erfindung in Betracht kommenden Componenten bedingt ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, dass man das aus Tetrazoditolyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023) erhaltene und danach nochmals diazotirte Zwischenproduct einwirken lässt auf 2 Mol. m-Toluylendiamin.

Nr. 108231. Cl. 8. Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen.

Dr. G. G. Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg.

Vom 2. September 1898.

Das jetzige Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser besteht darin, dass man die Waare zuerst mit einem Phenol, gewöhnlich β-Naphtol, präparirt, trocknet und durch eine Lösung eines Diazo- bezw. Tetrazosalzes führt.

Die Hauptnachtheile dieses Verfahrens sind:

1. Die mit Naphtol präparirte Waare darf nicht länger als zwei oder drei Minuten gedämpft werden. Durch längeres Dämpfen wird die Waare braun und die Kuppelungsfähigkeit mit Diazokörpern so herabgedrückt, dass beim Behandeln mit Diazo- bezw. Tetrazolösungen nur schmutzige, sehr unansehnliche Nuancen zu erhalten sind.

Es ist daher ein gleichzeitiges Aufdrucken von β-Naphtol mit basischen Farbstoffen, Chrom- und Alizarinfarben technisch gar nicht durchführbar, da diese Farben, um sie völlig zu fixiren, 60 bis 90 Minuten gedämpft werden müssen.

2. Auf mit β-Naphtol präparirter Waare ist kein reines Anilinschwarz zu erhalten, man erhält vielmehr immer ein braunes Schwarz.

3. Zur Erzeugung weisser Reserven auf mit β-Naphtol präparirter Waare dient hauptsächlich eine 250 bis 300 g Zinnchlorür auf je 1 kg enthaltende Druckfarbe und für Buntätzen dieselbe Farbe mit basischen Farbstoffen und Tannin gemischt.

Die angreifende Wirkung des Zinnchlorürs auf die Faser ist wohl bekannt; wenn Waare, welche mit diesem stark angreifenden Mittel behandelt wurde, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur liegen bleibt, wird sie morsch. In dem Falle, dass sie beim Drucken zu lange in der Trockenkammer weilt, was beim Abstellen der Druckmaschine leicht vorkommt, zeigt die Waare, nachdem sie durch das Diazobad geführt und getrocknet worden ist, auf den bedruckten Stellen lauter Löcher.

Mittelst Dämpfens die basischen Farbstoffe auf dieser Waare vollständig zu fixiren, ist einfach unmöglich.

Das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren nun vermeidet alle diese Uebelstände. Es besteht darin, dass man die Waare, statt sie mit einem Phenol zu präpariren, mit löslichen Salzen der Wolfram- oder Metawolframsäure oder parawolframsauren oder anderen löslichen sauren wolframsauren Salzen, wie z. B. Natriumwolframat oder Natriumparawolframat, bedruckt oder klotzt oder auf irgend eine andere Weise imprägnirt, trocknet und durch eine Lösung eines Diazo- bezw. Tetrazokörpers führt, wäscht und mit einer schwach alkalischen oder am besten mit einer ganz neutralen Lösung (d. h. einer Lösung, welche keine freien Alkalien enthält) eines Phenols oder eines Diamins, wie Metaphenylendiamin, wäscht und trocknet.

Die wolfram- bezw. meta- oder para-wolframsauren Salze wirken auf die Diazo- bezw. Tetrazokörper wie eine Beize ein. Auf der Faser werden die Wolframate der Diazo- bezw. Tetrazokörper befestigt und diese in Wasser völlig unlöslichen Salze kuppeln sich dann mit dem Phenol oder Amin in dem Phenol- oder Aminbade.

Als ein Beispiel gelte Folgendes:

Für den Druck benutzt man folgende Druckfarbe, welche man auf die Waare aufdruckt:

Traganthverdickung	600 g,
Technisches wolframsaures Natron . .	150 „
Wasser	250 „
	1000 g

Man trocknet und führt alsdann die Waare z. B. durch folgendes Diazobad:

Salzsaures Amidoazobenzol . . .	2340 g,
Salzsäure 20° B.	2440 ccm,
Wasser	50 Liter,
Eis	25 kg,
Natriumnitrit	1100 g

in 15 Liter Wasser gelöst.

Das Ganze wird auf 100 Liter gebracht.

Dann wird die Waare gut gewaschen und durch folgende Naphtollösung genommen:

1440 g β-Naphtol wird mit 1000 g 40 proc. Natronlauge angerührt und auf 1000 Liter gebracht.

Die Waare wird dann gewaschen, geseift und getrocknet.

Für Azofarbstoffe in Verbindung mit basischen Farbstoffen klotzt man die Waare zuerst am besten in der Lösung eines Antimonsalzes, welches mit Diazokörpern keine unlöslichen Diazoverbindungen giebt. Hierzu eignet sich vorzüglich das Antimonfluoriddoppelsalz. Nach dem Klotzen druckt man die obige Druckfarbe aus wolframsaurem Natron und eine gewöhnliche, mit Tannin versetzte Druckfarbe aus basischen Farbstoffen gleichzeitig auf, trocknet und dämpft dann 60 Minuten. Darauf führt man die Waare durch das Diazobad und verfährt weiter, wie schon angegeben.

Für Azofarbstoffe in Verbindung mit Chrom oder Alizarinfarben druckt man die entsprechende Druckfarbe gleichzeitig mit der oben erwähnten und beschriebenen Druckfarbe aus wolframsaurem Natron auf die reine Waare oder auf die mit Türkischrothöl präparirte Waare auf, trocknet, dämpft 60 bis 90 Minuten, nimmt durch das Diazobad und verfährt weiter, wie schon angedeutet.

Für Azofarben in Verbindung mit Anilinschwarz druckt man die gewöhnliche Anilinschwarzdruckfarbe gleichzeitig mit den schon angegebenen wolframsauren Natrondruckfarben auf, trocknet, dämpft, nimmt durch das Diazobad und verfährt weiter, wie schon angegeben.

Als Diazo- bezw. Tetrazokörper dienen vortheilhaft alle löslichen Diazo- bezw. Tetrazosalze folgender Basen:

Anilin, Ortho-, Meta- und Para-Nitro-anilin, Anisidin; Ortho-, Meta- und Para-Toluidin; Ortho- und Meta-Nitro-paratoluidin; Para-, Nitro-orthotoluidin; die Xylidine, Ortho-nitro-phenetidin, α- und β-Naphtylamin, Meta-Phenylendiamin, Diamidonaphtalin (2,7), Benzidin, Nitro-Benzidin, Dianisidin, Tolidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Fuchsin,

Primulinbase und Safranin, doch können auch alle Diazo- bezw. Tetrazokörper, welche mit Wolframaten oder Metawolframaten unlösliche Verbindungen eingehen, benutzt werden.

Als Phenole dienen: Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Amidonaphtol, β-Oxynaphtoësäure, Dioxynaphtalin und alle Phenole, welche mit Diazokörpern unlösliche Azofarbstoffe liefern.

Es ist zu bemerken, dass in den Fällen, wo das Kuppelungsbad aus einer Lösung eines Diamins besteht, Amidoazofarbstoffe auf der Faser erzeugt werden, welche dann weiter diazotirt und gekuppelt werden können.

Anstatt das wolframsaure oder para- oder metawolframsaure Natron aufzudrucken, kann auch so verfahren werden, dass man die Waare mit diesen Reagentien klotzt, trocknet und durch das schon angegebene Diazobad führt, hierauf wäscht und durch das Naphtol- oder Diaminbad nimmt.

Eine gute Klotzfarbe ist folgende:

Wasser	800 ccm,
Technisches wolframsaures Natron .	150 g,
Traganthverdickung	50 g.
	1000 g.

In den Fällen, wo die Waare geklotzt ist, erhält man Reserveeffecte, wie folgt:

I. Weiss.

Man druckt z. B. eine der folgenden Druckfarben auf, trocknet und dämpft:

a)	Verdickung	600 g,
	Bleiacetat	300 „
	Wasser	100 „
		1000 g.
b)	Verdickung	730 g,
	Chlorsaures Natron	120 „
	Rothes Blutlaugensalz . . .	20 „
	Wasser	130 „
		1000 g.

II. Buntätzen mit basischen Farbstoffen.

Zu der Klotzfarbe giebt man ein Antimonsalz, z. B. etwas Antimonfluoriddoppelsalz, trocknet, druckt eine Druckfarbe aus gewöhnlichem basischem Farbstoffe, zu welchem 100 bis 200 g Citronensäure auf je 1 kg gegeben worden ist, auf und dämpft eine Stunde.

III. Für Chrom- oder Alizarinfarben oder Anilinschwarz druckt man die gewöhnliche Chrom- oder Alizarin- oder Anilinschwarzdruckfarbe auf und dämpft gehörig.

Für Anilinschwarz genügt es auch, eine verdickte Lösung von Anilinsalz und chlorsaurem Natron aufzudrucken, worauf getrocknet und gedämpft wird. In einem solchen Falle wirkt die Wolframsäure als Sauerstoffüberträger.

Für das Färben von Wolle oder Baumwolle im Strang unter Benutzung dieses Verfahrens imprägnirt man diese mit der angeführten Klotzfarbe, quetscht aus, trocknet, taucht in das Diazo- bezw. Tetrazobad ein, wäscht und kuppelt, wie schon angegeben.

Statt das wolframsaure Natron auf die reine Waare zu drucken, kann man es auch auf mit β-Naphtolnatrium präparirte Waare drucken, gleichzeitig mit einer Diazodruckfarbe, wie folgende:

Azophorroth	100 g,
Wasser	200 „
Traganthverdickung	330 „
Stärkeverdickung	330 „
Essigsaures Natron	40 „
	1000 g.

Wo die Diazofarbe die Waare trifft, wird der entsprechende Azofarbstoff erzeugt. Dann führt man durch die Lösung einer der angegebenen Diazoverbindungen, wäscht und nimmt durch eines der angegebenen Entwickelungsbäder und wäscht und seift schliesslich.

Patentanspruch: Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, indem man dieselbe mit löslichen wolfram- oder metawolfram- oder para-wolframsauren oder anderen löslichen sauren wolframsauren Salzen präparirt, hierauf zuerst mit einer Lösung eines Diazo- bezw. Tetrazokörpers und sodann mit einer Lösung eines Phenols oder Naphtols, oder mit einer Lösung eines Diamins oder Derivates eines Phenols oder Naphtols oder Diamins behandelt, welches in Wasser unlösliche oder nahezu unlösliche Azoverbindungen mit Diazo- bezw. Tetrazokörpern liefert.

Nr. 108266. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 21. November 1896.

Primäre Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäuren sind bisher nur aus der Amidonaphtoldisulfosäure H geschützt. Zur Gewinnung derselben war es nothwendig, die einzelnen Diazoverbindungen hinter einander in abwechselnd saurer und alkalischer Lösung einwirken zu lassen. Da aber die H-Säure, sei es in Folge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser, sei es in Folge ihrer Constitution, sich in saurer Lösung nur mit vereinzelten Diazoverbindungen paart, war man bei der Darstellung der angestrebten Disazofarbstoffe nur auf eine sehr geringe

Anzahl, ja sogar nur auf vereinzelte Componenten für die erste Kuppelung angewiesen. Strebt man aber die Darstellung einheitlicher Farbstoffe an, und nur solche besitzen technisches Interesse, so ist man sogar bei der H-Säure im Wesentlichen nur auf Verwendung von Nitrodiazobenzol und wenigen anderen Nitrodiazokörpern angewiesen. Die in der Patentschrift Nr. 65651 und den Zusätzen empfohlenen weiteren Diazoverbindungen: Amidoazobenzol, Anilin, β-Naphtylamin eignen sich absolut nicht mehr zu gedachtem Zwecke. So erhält man z. B. bei der Verwendung von Diazobenzol in der in der Patentschrift Nr. 70393 beschriebenen Weise zwei verschiedene Monoazofarbstoffe und nebenher bleibt noch ein Theil der H-Säure unangegriffen. Unter diesen Umständen ist es selbstverständlich, dass man nach der Einwirkung der zweiten Diazoverbindung ein Gemisch von zum Mindesten drei Farbstoffen gewinnt. Viel günstiger liegen die Verhältnisse hingegen bei der Verwendung der Amidonaphtoldisulfosäure K für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe. Diese Säure combinirt mit fast allen Diazoverbindungen an erster Stelle nicht nur in essigsaurer Lösung, sondern sogar in Anwesenheit eines grossen Ueberschusses an Mineralsäure. Man hat dadurch den doppelten Vortheil

1. dass die Combination in einheitlicher Weise verläuft und
2. dass man in der Auswahl der an erster Stelle zu verwendenden Componenten nicht beschränkt ist.

Diese mit Hülfe der K-Säure in der beschriebenen Weise erhaltenen Monoazofarbstoffe besitzen aber noch die fernere werthvolle Eigenschaft, auch das zweite Molecül der Diazoverbindung in saurer Lösung aufzunehmen, wodurch auch ein absolut einheitlicher Verlauf dieser zweiten Combination gesichert ist. Diese Eigenschaft fehlt den H-Säuremonoazofarbstoffen ganz, sie ist auch bei keinen aus anderen Disulfosäuren dargestellten Monoazofarbstoffen anzutreffen.

Durch dieses eigenthümliche Verhalten der K-Säure hat man es in der Hand, nicht nur ganz einheitliche primäre Disazofarbstoffe darzustellen, sondern denselben auch bei der Möglichkeit der sehr grossen Auswahl der Diazoverbindungen jede gewünschte Eigenschaft in Betreff Nuance, Löslichkeit etc. zu verleihen.

Beispiel I.

36,2 kg des neutralen Natriumsalzes der Amidonaphtoldisulfosäure K werden in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 14 kg concentrirter Salzsäure angesäuert und mit der aus 9,3 kg Anilin, 30 kg concentrirter Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in der üblichen Weise erhaltenen Diazoverbindung combinirt. Nach etwa achtstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet, man versetzt alsdann die Reactionsmasse mit der aus 14,3 kg α-Naphtylamin, 25 kg concentrirter Salzsäure und 6,9 kg Nitrit dargestellten Diazoverbindung. Die zweite Combination beginnt sofort und kann durch Zusatz von Natriumacetat derart beschleunigt

werden, dass sie nach wenigen Stunden beendet ist. Man wärmt alsdann an und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen. Er fällt in Form bronzeglänzender, krystallinischer Blättchen aus und färbt Wolle blauschwarz.

Beispiel II.

Zu der wie in Beispiel I bereiteten Lösung der Amidonaphtoldisulfosäure K lässt man nach dem Ansäuern die Diazolösung fliessen, die man aus 14,3 kg α-Naphtylamin, 30 kg Salzsäure, 800 Liter Wasser und 6,9 kg Nitrit erhält. Die Bildung des Monoazofarbstoffes ist nach zehn Stunden beendet, man combinirt alsdann denselben mit der aus 9,3 kg Anilin wie in Beispiel I dargestellten Diazobenzollösung. Das weitere Verfahren entspricht dem in Beispiel I angegebenen. Der Farbstoff färbt Wolle grünschwarz.

Beispiel III.

23,4 kg salzsaures Amidoazobenzol werden mit 15 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in 1000 Liter Wasser diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung wird zu einer Lösung von 34,1 kg des sauren Natronsalzes der K-Säure laufen gelassen. Die Kuppelung ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Man fügt nun die aus 9,3 kg Anilin wie in Beispiel I dargestellte Diazolösung hinzu und beschleunigt die Kuppelung durch Zusatz von Natriumacetat. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade grünschwarz.

Beispiel IV.

18,7 kg Amidobenzylsulfosäure werden mit 15 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazolösung lässt man in eine wässerige Lösung von 34,1 kg des sauren Natronsalzes der K-Säure einfliessen. Nach sechs- bis zehnstündigem Rühren ist der Zwischenkörper fertig gebildet. Man fügt nun die aus 14,3 kg α-Naphtylamin erhaltene Diazolösung hinzu und unterstützt die sofort beginnende Kuppelung durch Zusatz von Natriumacetat. Der Farbstoff färbt Wolle blauschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus der Amidonaphtoldisulfosäure K, darin bestehend, dass man auf die aus dieser Säure mit

1. Diazobenzol,
2. α-Diazonaphtalin,
3. Diazoazobenzol,
4. Nitrodiazobenzol und
5. Diazobenzylsulfosäure

in Gegenwart von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoffe in saurer Lösung ein weiteres Molecül der von 1. bis 3. genannten Diazoverbindungen einwirken lässt.

Nr. 108427. Cl. 12. Verfahren zur elektrolytischen Reduction von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern.

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 100234 vom 4. Januar 1898.
Vom 21. October 1898.

Das im Hauptpatente Nr. 100234 beschriebene Verfahren zur elektrolytischen Reduction von Nitrobenzol und Nitranisol, sowie deren Homologen in einer durch Alkalisalze organischer Säuren leitend gemachten Kathodenflüssigkeit lässt sich nicht ohne Weiteres auf beliebige Substitutionsproducte des Nitrobenzols ausdehnen. So liefern sämmtliche drei Nitrophenole nach diesem Verfahren keine Azokörper; von den drei Nitranilinen führt bloss m-Nitranilin zum m-Diamidoazobenzol. Für Halogenderivate, Sulfosäuren und Carbonsäuren des Nitrobenzols hat sich auf Grund systematischer Versuche das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 100234 als brauchbar erwiesen. Die Endproducte dieser Reduction in schwach alkalischer Lösung — die Hydrazokörper — können auf bekannte Weise in die entsprechenden substituirten Benzidine umgelagert werden.

Beispiel I.

20 g m-Nitrochlorbenzol und 5 g Natriumacetat werden in 350 ccm Spiritus von 70 Proc. gelöst, die Lösung in die Kathodenkammer eingefüllt und 10,9 Ampèrestunden elektrolysirt. Hierbei scheidet sich der in Alkohol schwer lösliche Azoxykörper in gelblichen feinen Nadeln aus, die bei genügender Erwärmung wieder in Lösung gehen. Bei weiterer Zuleitung von 2,7 Ampèrestunden Strom gelangt man zum m-Dichlorazobenzol. Der Azokörper krystallisirt in feinen rothgelben Nadeln und ist sehr leicht auch in verdünntem Spiritus löslich. Setzt man nun die Reduction noch weitere 3,4 Ampèrestunden fort, so erhält man das m-Dichlorhydrazobenzol, das auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung in feinen weissen Nadeln, die sich an der Luft schnell röthen, gefällt wird. Das m-Dichlorhydrazobenzol lässt sich auf bekannte Weise leicht in das entsprechende m-Dichlorbenzidin umlagern. Letzteres ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich und schmilzt bei 163° (Ber. 8, 1625; **17**, 465; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation **1**, 494).

Die elektrolytische Reduction der Nitrobenzolsulfosäuren, sowie der Nitrobenzolcarbonsäuren, deren Natriumsalze bekanntlich in Wasser löslich sind, wird in wässeriger, durch Natriumacetat leitend gemachter Lösung ausgeführt.

Beispiel II.

30 g m-nitrobenzolsulfosaures Calcium werden in 300 ccm Wasser gelöst und aus der siedenden Lösung der Kalk durch Soda ausgefällt.

Man filtrirt die Lösung des Natriumsalzes der m-Nitrobenzolsulfosäure vom kohlensauren Kalk ab, setzt 5 g Natriumacetat hinzu und bringt diese Lösung in die Kathodenkammer, wo man eine Strommenge von 14,4 Ampèrestunden zuführt. Es erfolgt Reduction zur Azobenzol-m-disulfosäure, welche gelbliche, schwach rothgefärbte Nadeln bildet; darauf elektrolysirt man weitere 3,6 Ampèrestunden, worauf das Natriumsalz der Hydrazobenzol-m-disulfosäure aus der Kathodenflüssigkeit event. nach Eindampfen der Lösung in feinen weissen Nadeln auskrystallisirt. Durch Umlagern dieser Hydrazobenzol-m-disulfosäure auf bekannte Weise erhält man die Benzidin-m-disulfosäure, die in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen oder in feinen Nadeln krystallisirt (Ber. **22**, Ref. 785; Ann. **202**, 361—367; Friedländer, 2, 409).

Die o- und m-Nitrobenzoësäuren bilden, in gleicher Weise wie die Nitrobenzolsulfosäuren reducirt, je nach der Dauer der Reduction, die bereits bekannten Azo- und Hydrazobenzoësäuren. Letztere lassen sich auf bekannte Weise in die Benzidindicarbonsäuren, die man gewöhnlich mit dem Namen Diamidodiphensäuren bezeichnet, umlagern (Ann. **167**, 144; **193**, 133; **196**, 1; **203**, 95; Ber. 7, 1509; **10**, 75; **31**, 2574).

Beispiel III.

30 g o-Nitrobenzoësäure werden in 600 ccm Wasser unter Zusatz von Soda gelöst und 10 g Natriumacetat, in wenig Wasser gelöst, zur ersten Lösung zugesetzt. Man leitet zuerst 19,7 Ampèrestunden Strom zu, wobei Reduction zur Azobenzol-o-dicarbonsäure erfolgt. Das Natriumsalz derselben krystallisirt in gelblichen Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem schwer löslich. Durch weitere Zufuhr von 4,3 Ampèrestunden gelangt man zu der Hydrazobenzol-o-dicarbonsäure, die durch Essigsäure in feinen weissen Nadeln ausgefällt wird. Durch Mineralsäuren wird die Hydrazobenzol-o-dicarbonsäure in die entsprechende Benzidin-m-dicarbonsäure (o-Diamidodiphensäure) umgelagert. Letztere wird aus ihren Salzen durch Essigsäure in zeisiggrünen Nadeln ausgefällt.

Beispiel IV.

30 g m-Nitrobenzoësäure werden in 600 ccm Wasser unter Zusatz der entsprechenden Menge Soda gelöst und der Lösung 10 g Natriumacetat zugefügt. Man elektrolysirt 19,7 Ampèrestunden behufs Reduction zu Azobenzol-m-dicarbonsäure, deren Natriumsalz gelbe Krystallnadeln bildet und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Nach weiterer Stromzufuhr von 4,3 Ampèrestunden gelangt man zu der Hydrazobenzol-m-dicarbonsäure, die aus ihren Salzen durch Essigsäure in feinen weissen Nadeln ausgefällt wird. Letztere wird auf bekanntem Wege umgelagert in Benzidin-o-dicarbonsäure, deren salzsaures Salz in Wasser und verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist, durch Uebersättigen mit concentrirter Salzsäure aber zum Theil ausgefällt wird.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Reduction substituirter Nitrobenzole zu Azo- und Hydrazokörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man das im Hauptpatent Nr. 100234 erwähnte Nitrobenzol bezw. Nitranisol, sowie deren Homologen ersetzt durch Halogennitrobenzole, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren.

Nr. 108497. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer basischer, wasserlöslicher Farbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 21. December 1898.

In den Patentschriften Nr. 85932, 91721, 92015 und 95483 ist eine Reihe eigenthümlicher blauer, mehr oder weniger gut wasserlöslicher Farbstoffe beschrieben, welche durch Kuppelung eines diazotirten Safranins mit Naphtol entstehen, wobei man moleculare Mengen der beiden Componenten zur Anwendung bringt.

Aus der Patentschrift Nr. 105433 geht hervor, dass man ebenfalls blaue, wasserlösliche basische Farbstoffe mit werthvollen Eigenschaften erhält, wenn man die Diazoverbindungen der asymmetrischen Dialkylsafranine auf β-Naphtol einwirken lässt in der Art, dass man auf 1 Mol. β-Naphtol 2 Mol. Safranin zur Anwendung bringt.

Es wurde nun letzteres Verfahren auf die gewöhnlichen rothen, nicht alkylirten Safranine ausgedehnt und hierbei gefunden, dass man durch Kuppelung von diazotirtem Safranin mit β-Naphtol auch werthvolle blaue, wasserlösliche Farbstoffe erhält, wenn man 2 Mol. eines diazotirten Safranins und 1 Mol. β-Naphtol zur Anwendung bringt und in neutraler, schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung arbeitet. Die so gewonnenen Producte zeichnen sich vor den in den oben erwähnten Patentschriften beschriebenen durch vorzügliche Löslichkeit und hervorragende Klarheit des Tones aus.

Als hier zur Verwendung kommende Safranine kommen in erster Linie in Frage:

das Phenosafranin,

das „Safranin G extra“ des Handels, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin, Anilin und Toluidin, und

das „Safranin B“, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin und Toluidin.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe kann man etwa in folgender Weise verfahren:

14 kg Safranin G extra (0,04 Mol.) werden in Wasser gelöst und unter Eiskühlung in bekannter Weise mit 9 kg HCl (21° B.) und 2,76 kg Natriumnitrit (100 Proc.) diazotirt. Nach vollzogener Diazotirung lässt man unter raschem Rühren in die Diazolösung eine Lösung von 3 kg β-Naphtol (0,02 Mol.) in 4 kg Natronlauge (spec. Gew. 1,437) und 50 bis 100 Liter Wasser einfliessen. Nach 12 bis 24 Stunden ist die

Farbstoffbildung vollendet; man erhitzt nun auf 70 bis 80°, filtrirt, wenn nöthig, die Farbstofflösung und salzt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe wird nun auf einem Filter gesammelt, mit Kochsalzlösung gewaschen, gepresst und getrocknet.

In diesem Falle hat die Farbstoffbildung in neutraler Lösung stattgefunden; für die Ausführung des Verfahrens in saurer Lösung möge folgendes Beispiel dienen:

14 kg Safranin G extra (0,45 Mol.) werden in der oben erwähnten Weise diazotirt; nach vollendeter Diazotirung fügt man zu der Diazolösung eine Lösung von 7,5 kg krystallisirtem Natriumacetat, worauf man unter raschem Rühren eine Lösung von 3 kg β-Naphtol (0,02 Mol.) in 2 kg Natronlauge (spec. Gew. 1,437) und 50 bis 100 Liter Wasser einfliessen lässt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie im ersten Falle.

Will man in ammoniakalischer Lösung arbeiten, dann versetzt man im ersten Beispiele die alkalische β-Naphtollösung mit überschüssigem Salmiak oder Ammoniumsulfat.

In obigen Beispielen kann man an Stelle des Safranin G extra die äquivalenten Mengen eines der anderen, eingangs erwähnten Safranine oder Gemenge derselben verwenden.

Die so gewonnenen Farbstoffe sind die salzsauren Salze einer wasserunlöslichen Farbbase. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und färben sowohl ungebeizte, als auch mit Tannin-Brechweinstein gebeizte Baumwolle, sowie Halbwolle echt blau.

Patentansprüche:

1. Darstellung blauer basischer, wasserlöslicher Farbstoffe nach dem Verfahren des Patentes Nr. 105433, darin bestehend, dass man diazotirtes Safranin in neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lösung einwirken lässt auf β-Naphtol, wobei man auf 1 Mol. β-Naphtol 2 Mol. Safranin zur Anwendung bringt.
2. Die besondere Ausführung des durch Patentanspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung der nachbenannten Safranine:

   Phenosafranin,

   „Safranin G extra“, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin, Anilin und Toluidin,

   „Safranin B“, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin und Toluidin.

Nr. 108546. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe.

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co., Mühlheim a. M.

Vom 24. November 1898.

Die aus $\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtolsulfosäuren und α-Naphtylamin-α_4-sulfosäure (S) hergestellten Farbstoffe sind bis jetzt noch nicht bekannt

geworden. Sie färben Wolle aus saurem Bade in violetten Tönen an, welche aber wegen einer zu rothen Nuance ohne Werth für die Technik sind.

Es wurde nun gefunden, dass durch eine bestimmte Behandlung dieser Farbstoffe mit aromatischen Aminen die Nuancen ganz beträchtlich nach Blau verschoben werden können. Die so erhaltenen Farbstoffe sind wegen ihres reinen Farbentones und wegen ihrer bedeutenden Echtheit von grosser Wichtigkeit für die Praxis.

Behandelt man die ursprünglichen Farbstoffe z. B. mit Anilin in der üblichen Weise unter Zusatz von salzsaurem Anilin bei Temperaturen über 100°, so wird allerdings ein gänzlich ungenügendes Resultat erhalten, da unter solchen Umständen sehr bald Zerstörung unter Bildung rothgefärbter Zersetzungsproducte eintritt. Dagegen gelingt es, durch eine sehr mässige Einwirkung die Reaction in die oben bezeichnete Bahn zu leiten. Es hat sich dabei das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass schon eine längere Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur genügt, um eine Phenylgruppe in das Farbstoffmolecül einzuführen. Dem entsprechend sind die Ausbeuten bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur am günstigsten, weil unter diesen Umständen eine Zerstörung des gebildeten phenylirten Farbstoffes am besten vermieden wird.

Zweckmässig wird unter Anwendung eines Verdünnungsmittels gearbeitet und dann etwa folgendermaassen verfahren:

15 kg des aus $\alpha_1\alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure in schwach essigsaurer Lösung hergestellten und aus der wässerigen Lösung ausgesalzenen Farbstoffes werden in 60 Liter Wasser heiss gelöst und die Lösung unter Rühren mit 90 Liter Spiritus versetzt, wobei sich der Farbstoff voluminös wieder ausscheidet. Man rührt alsdann 48 kg p-Toluidin ein und setzt 7,5 Liter Salzsäure von 20° B. unter Rühren zu. Die so erhaltene klare, blau gefärbte Flüssigkeit wird nun unter zeitweisem Rühren ca. 12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine Probe, in der unten angegebenen Weise verarbeitet, die Vollendung der Reaction anzeigt. Man säuert unter Eiskühlung mit Salzsäure schwach an, verdünnt mit 500 Liter Wasser, presst die Farbsäure ab und wäscht mit schwach angesäuertem Wasser nach. Das Filtrat soll nur wenig unveränderten Farbstoff enthalten und auf Zusatz von essigsaurem Natron nicht nach Violett umschlagen. Die Farbsäure wird nun in ca. 250 Liter Wasser unter Zusatz von 5,5 kg Natriumacetat lauwarm gelöst und der Farbstoff aus der blauen Lösung ausgesalzen.

Wird die Tolylirung statt bei gewöhnlicher Temperatur bei ca. 60° C. vorgenommen, so beendigt sich die Reaction in ca. sechs Stunden.

Die Gegenwart einer Säure ist erfahrungsgemäss wesentlich. Wird die Salzsäure durch andere Säuren (z. B. Essigsäure oder Benzoësäure) ersetzt, so fallen die Resultate weniger günstig aus.

Bei Anwendung von Anilin anstatt p-Toluidin erfordert die Reaction längere Zeit; die erhaltenen Farbstoffe zeigen eine röthere Nuance.

In derselben Weise wie oben kann unter Anwendung von $\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-, $\alpha_2 \beta_3$- oder $\alpha_2 \beta_4$-disulfosäure verfahren werden. Die Reaction verläuft bei der zweiten Säure rascher, bei der ersten wesentlich langsamer als bei der $\beta_2 \alpha_3$-Disulfosäure.

Die Diazonaphtolmonosulfosäuren sind für den vorliegenden Zweck weniger geeignet.

Farbstoff aus		In concentrirter Schwefelsäure	Beim Verdünnen mit Wasser	Wässerige Lösung mit conc. HCl	Wässerige Lösung mit Lauge	Wässerige Lösung mit Chlorzinklösung
$\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2 \alpha_3$-disulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	phenylirt	grün löslich	blauer Niederschlag und Lösung	blauer Niederschlag	roth	blaugrüner Niederschlag
	p-tolylirt	braunroth löslich	blauer Niederschlag	„	„	blauer Niederschlag
$\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	phenylirt	rothbraune Lösung	blaue Lösung und Niederschlag	blaue Lösung	„	blaue Lösung
	p-tolylirt	rothviolett löslich	blauviolette Lösung und Niederschlag	blauer Niederschlag und Lösung	„	violetter Niederschlag und Lösung
$\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	phenylirt	trübblau löslich	blauer Niederschlag und Lösung	„	„	blaue Lösung
	p-tolylirt	violett löslich	blaue Lösung und Niederschlag	rothbrauner Niederschlag	„	blaue Lösung und Niederschlag
$\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtol-$\alpha_2 \beta_4$-disulfosäure + $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	phenylirt	braunroth, dann grün löslich	blauer Niederschlag	blaue Lösung, wenig Niederschlag	„	blaue Lösung
	p-tolylirt	violett löslich	„	„	„	violetter Niederschlag und Lösung

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass die aus $\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtoldisulfosäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe mit Anilin oder p-Toluidin gelinde erwärmt werden.
2. Die besonderen Ausführungsformen des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Verwendung von $\alpha_1 \alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-, $\beta_2 \alpha_3$-, $\alpha_2 \beta_3$-, $\alpha_2 \beta_4$-disulfosäure.

Nr. 108634. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 14. Januar 1899.

Lässt man Tetrazoverbindungen auf 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure einwirken, so gelangt man zu einer Reihe neuer, werthvoller Farbstoffe, welche durch ihre Nuancen und Echtheitseigenschaften, sowie durch die Fähigkeit, Baumwolle ohne Beizen anzufärben, ausgezeichnet sind. Sie können ferner auf der Faser weiter diazotirt und mit Aminen, Phenolen u. s. w. combinirt werden und sind theilweise auch zum Färben von Halbwolle geeignet.

Die Amidophenylpyrazoloncarbonsäure kann z. B. erhalten werden, indem man nach den Angaben von Anschütz (Ann. 294, 232 u. 234) statt Phenylhydrazin-p-sulfosäure das p-Acetylamidophenylhydrazin (vgl. Patentschrift Nr. 80843) mit Oxalessigester condensirt und dann mit Natronlauge erwärmt. Sie vereinigt sich leicht mit Benzidin, Tolidin, Dianisidin im Verhältniss von 2 Mol. auf 1 Mol. Base; sie besitzt aber auch die werthvolle Eigenschaft, sich mit den Tetrazoverbindungen obiger Basen zu Zwischenproducten zu vereinigen, welche dann weiter mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren verbunden werden können.

Beispiele.

I. Farbstoff aus Tolidin + 2 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure.

10,6 Thle. Tolidin werden in üblicher Weise tetrazotirt und die Tetrazolösung in eine Lösung von 21,9 Thln. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure und 21,2 Thln. Soda in der nöthigen Menge Wasser eingegossen. Die Vereinigung erfolgt leicht und ist nach 12 stündigem Stehen vollendet. Man wärmt nun auf ca. 80° C. an, fällt mit Salz, filtrirt und trocknet.

Der Farbstoff bildet ein fast schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit blaurother Farbe löst und ungebeizte Baumwolle bordeauxroth färbt.

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure + 1 Mol. H-Säure.

10,6 Thle. Tolidin werden in bekannter Weise tetrazotirt und die Tetrazolösung in eine Lösung von 11 Thln. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure, 15,9 Thln. Soda und der nöthigen Menge Wasser eingetragen. Das Zwischenproduct bildet sich sehr rasch und scheidet sich als rothorange gallertartige Masse ab; nachdem dasselbe fertig gebildet ist, fügt man eine Lösung von 17,2 Thln. Amidonaphtoldisulfosäure H-$\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$- und 13,2 Thln. Soda in Wasser gelöst zu und lässt 24 Stunden rühren. Hierauf wird erwärmt, ausgesalzen, filtrirt und getrocknet.

Auf gleiche Weise werden auch alle anderen gemischten Farbstoffe erhalten.

Die Combinationen können auch in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden; man erhält dann zum Theil andere Nuancen, z. B.:

III. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. H-Säure + 1 Mol. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure.

10,6 Thle. Tolidin werden in bekannter Weise tetrazotirt und unter Rühren in eine kalt gehaltene Lösung von 17,05 Thln. H-Säure und 27 Thln. Soda in 500 Thln. Wasser eingetragen. Nach Bildung des Zwischenproductes setzt man eine Lösung von 12 Thln. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure und 8 Thln. Soda in 200 Thln. Wasser zu, lässt noch ca. 12 Stunden unter Rühren stehen, erwärmt dann langsam auf etwa 80° C. und fällt den Farbstoff mit Salz. Nach dem Erkalten wird filtrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

In gleicher Weise werden auch die anderen Farbstoffe erhalten.

Aus den beigefügten Tabellen I und II sind die Eigenschaften der so erhaltenen Farbstoffe zu ersehen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Beizen anfärben, durch Combination der Tetrazoverbindung von Paradiaminen mit
   a) 2 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure;
   b) mit 1 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure + 1 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren, oder umgekehrt.
2. Als besondere Ausführungsform nach Anspruch 1.:
   a) die Verwendung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin als Paradiamine;
   b) die Vereinigung der Zwischenproducte aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung obiger Paradiamine und 1 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure, Brönner-Säure, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, Toluylendiaminsulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H und Amidonaphtolmonosulfosäure G, $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Chromotropsäure, oder umgekehrt.

Nr. 108706. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung primärer Azofarbstoffe unter Verwendung der Amidobenzylsulfonsäuren.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 93700 vom 21. Juli 1895.

Vom 27. August 1895.

In dem durch Patent Nr. 93700 geschützten Verfahren sind zum ersten Male Diazobenzylsulfosäuren zur Gewinnung von Farbstoffen

Dianisidin

er folgenden Componenten.

Farbstoff aus	usseres s Farbstoffes	Die 0,1 proc. Lösung ist	auf Zusatz von Salzsäure	auf Zusatz von Natronlauge	Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist	Färbung auf Baumwolle
Salicylsäure	braun- warzes Pulver	roth	bordeaux Fällung	braungelb	blauviolett	helles Bordeaux
Toluylendiaminsulfosäure	braun- warzes Pulver	bordeaux	violette Fällung	rothbraun	blauviolett	bordeaux
Nevile-Winther-Säure	warzes Pulver	violett	violette Fällung	roth	blau	trübes Heliotrop
Naphthionsäure	braun- warzes Pulver	bordeaux	violette Fällung	gelbbraun	blau	bläulich bordeaux
Brönner-Säure	raunes Pulver	bordeaux	violette Fällung	rothbraun	blau	bordeaux
Chromotropsäure	grau- warzes Pulver	dunkel-bordeaux	violette Fällung	rothbraun	blau	trübes Heliotrop
$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	warzes Pulver	röthlich bordeaux	violette Fällung	gelbbraun	blauviolett	bräunlich bordeaux
Amidonaphtol-monosulfosäure	warzes Pulver	bordeaux	violette Fällung	rothbraun	grünlich blau	röthlich pflaumenblau
Amidonaphtol-disulfosäure H	grau- warzes Pulver	violett	violette Fällung	rothbraun	grünlich blau	röthlich mauve

Dianisidin

phenylpyrazoloncarbonsäure.

Farbstoff aus:	sseres Farbstoffes	Die 0,1 proc. Lösung ist	auf Zusatz von Salzsäure	auf Zusatz von Natronlauge	Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist	Färbung auf Baumwolle
Salicylsäure	warz- aunes ulver	ziegelroth	braune Fällung	orange	violett	bräunlich roth
Toluylendiaminsulfosäure	oth- aunes ulver	röthlich braun	rothbraune Fällung	gelbbraun	dunkel-bordeaux	trübes Ziegelroth
Nevile-Winther-Säure	warzes ulver	violett	violette Fällung	roth	grünlich blau	schwärzlich blauviolett
Naphthionsäure	aunes ulver	roth	schwarzblaue Fällung	ziegelroth	blau	bordeaux
Brönner-Säure	raun- warzes ulver	bordeaux	braune Fällung	ziegelroth	blau	bordeaux
Chromotropsäure	warzes ulver	blauviolett	violette Fällung	bordeaux	grünlich blau	graublau
$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	rau- warzes ulver	bordeaux	schwarzblaue Fällung	rothbraun	blau	bläulich kupferfarbig
Amidonaphtol-monosulfosäure G	warz- aunes ulver	blauviolett	blaue Fällung	bordeaux	blaugrün	röthlich mauve
Amidonaphtol-disulfosäure H	rau- warzes ulver	röthlich blau	violette Fällung	dunkel-bordeaux	grünlich blau	dunkelblau
Amidophenylpyrazoloncarbonsäure	aun- warzes ulver	bläulich bordeaux	violette Fällung	dunkel-bordeaux	röthlich blau	bläulich bordeaux

verwendet worden. Es handelt sich dort um die Darstellung primärer Disazofarbstoffe, die den Rest der Amidobenzylsulfosäure entweder einmal oder zweimal enthalten und dadurch technisch besonders werthvolle Eigenschaften besitzen. Bei weiterer Verfolgung der Untersuchungen über die Verwendbarkeit der neuen Diazoverbindungen wurde ferner gefunden, dass bereits die aus diesen mit den peri-Amidonaphtol- oder Dioxynaphtalinsulfosäuren dargestellten Monoazofarbstoffe gleichfalls besondere technische Bedeutung besitzen.

Beispiele.

I. Farbstoff aus Amidobenzylsulfonsäure und Amidonaphtoldisulfosäure K nach Patent Nr. 99164.

29,7 kg Amidobenzylsulfonsäure werden in 300 Liter Wasser vertheilt, mit etwas Eis und 25 kg Salzsäure versetzt und durch Zusatz von 7,1 kg Nitrit gelöst in 50 Liter Wasser diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 34 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure K fliessen. Die Farbstoffbildung ist bald beendet. Man wärmt an und salzt den Farbstoff aus. Derselbe färbt Baumwolle rothviolett.

An Stelle der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure kann die Amidonaphtoldisulfosäure H verwendet werden.

II. Farbstoff aus Amidobenzylsulfonsäure und Dioxynaphtalindisulfosäure.

Die wie in Beispiel I dargestellte Diazoverbindung lässt man zu einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von 34 kg Dioxynaphtalindisulfosäure K fliessen, nach ca. vier Stunden wird angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Wolle blaustichig roth.

An Stelle der Dioxynaphtalindisulfosäure K können äquivalente Mengen der Dioxynaphtalinsulfosäure S oder der Chromotropsäure verwendet werden.

Die Farbstoffe aus den Diazobenzylsulfosäuren mit den Amidonaphtolen stellen im trockenen Zustande dunkle bronzeglänzende Pulver dar, die sich in concentrirter Schwefelsäure sämmtlich mit rother Farbe lösen, welche beim Verdünnen mit Wasser nicht verändert wird. Die analogen Dioxyfarbstoffe sind rothgefärbte Pulver, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaurother Farbe lösen und beim Verdünnen mit Wasser eine gleichgefärbte Lösung bilden. Sämmtliche Farbstoffe sind in Wasser sehr leicht löslich.

Diese Farbstoffe sind durch klare, roth bis rothviolette Nuancen mit lebhafter Uebersicht, grossem Egalisirungsvermögen und guter Waschechtheit und Lichtechtheit ausgezeichnet.

Die zur Verwendung gelangenden Amidobenzylsulfonsäuren erhält man am vortheilhaftesten dadurch, dass man entweder die isolirten Nitrobenzylchloride oder das rohe Nitrirungsgemisch des Benzylchlorids

nach Beispiel II des Patentes Nr. 48772 in die Nitrobenzylsulfonsäuren umsetzt und diese reducirt.

Eigenschaften der Farbstoffe.

	Farbstoff	1. Farbe der wässerigen Lösung	2. Auf Zusatz von HCl zu 1.	3. Auf Zusatz von Natronlauge zu 1.	4. Farbe der Lösung in H_2SO_4	5. Auf Zusatz von Wasser zu 4.	6. Löslichkeit in Alkohol
Amidobenzylsulfonsäure +	Amidonaphtoldisulfosäure K	blauroth	gelbroth	weinroth	roth (blaustichig)	gelbrothe Lösung	etwas löslich mit rother Farbe
	Amidonaphtoldisulfosäure H	"	"	"	"	"	löslich mit violetter Farbe
	Dioxynaphtoldisulfosäure H	roth	unverändert	blauroth	roth	"	kaum löslich
	Chromotropsäure	"	"	"	"	"	"
	Dioxynaphtalinsulfosäure S	"	"	"	"	"	"

Patentansprüche:

1. Eine Abänderung des Verfahrens des Patentes Nr. 93700 behufs Darstellung von Monoazofarbstoffen durch Combination der in jenem Verfahren verwendeten Diazobenzylsulfonsäuren mit den peri-Amidonaphtol- bezw. Dioxynaphtalinsulfonsäuren in alkalischer Lösung.
2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure nach Patent Nr. 99164, Amidonaphtoldisulfosäure H nach Patent Nr. 62368, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure und Chromotropsäure.

Nr. 108848. Cl. 22. Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure.

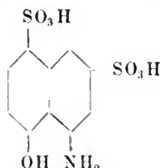
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 19. November 1895.

Von primären Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäuren sind bis jetzt nur solche aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- und -$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure bekannt geworden. Andere Amidonaphtoldisulfosäuren sind zum Theil, wie z. B. die $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$- oder -$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure, zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe überhaupt nicht

geeignet, zum Theil ist über das Verhalten solcher Säuren nichts veröffentlicht.

Es wurde nun gefunden, dass die zuerst durch Sulfurirung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure erhaltene Disulfosäure, welcher, da sie durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien auf 240° C. glatt in die bekannte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure übergeht, folgende Constitution zukommt:



in ganz ausgezeichneter Weise zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen geeignet ist.

In Folgendem seien zunächst nähere Angaben über Darstellung und Eigenschaften der neuen Disulfosäure (B-Säure) gemacht:

1 Thl. gut getrockneter Amidonaphtolmonosulfosäure wird ohne äussere Abkühlung in 5 Thle. gewöhnlicher Schwefelsäure eingerührt. Die Monosulfosäure geht anfänglich in Lösung, nach einiger Zeit scheidet sich die entstandene Disulfosäure krystallinisch ab. Die Masse wird auf Eis gegossen, durch Zusatz von heissem Wasser alles gelöst und die Disulfosäure aus der heissen Lösung durch Zusatz von Kochsalz in Kryställchen abgeschieden.

Die so dargestellte Amidonaphtoldisulfosäure B (bezw. ihr saures Natronsalz) ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich, sehr schwer löslich in 20 proc. Schwefelsäure. Die alkalische Lösung fluorescirt stark violett. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen. Durch Erhitzen mit 20 proc. Schwefelsäure auf 200°, besser durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei 140° wird unter Abspaltung der eingeführten Sulfogruppe $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure regenerirt. Beim Erhitzen mit Wasser in neutraler Lösung auf 200° entsteht $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure.

Die B-Säure zeigt nun eine ganz ausserordentlich grosse und aus ihrer Constitution nicht zu folgernde Tendenz, sich mit mehreren Molecülen eines Diazokörpers zu vereinigen, und unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von der isomeren $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- oder -$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure. Bei letzteren beiden Säuren hat bis jetzt nur ein Arbeiten in erst saurer, dann alkalischer Lösung zum Ziel geführt. Dagegen vereinigt sich die B-Säure auch mit mehreren Molecülen von Diazokörpern in ganz alkalischer Lösung, was weder bei der $\beta_2\beta_3$- noch bei der $\alpha_2\beta_3$-Disulfosäure mit Erfolg durchführbar ist; und auch beim

Arbeiten in ganz saurer oder abwechselnd saurer und alkalischer Lösung verläuft die Reaction unter Anwendung der B-Säure in vielen Fällen glatter, wie mit den isomeren Säuren.

Die hierdurch erreichten technischen Vortheile sind mannigfacher Art. Die Verwendung ganz alkalischer Lösungen ermöglicht ein sehr rasches Arbeiten, da die Kuppelungen sich unter solchen Umständen fast momentan vollziehen; die Ausbeuten an Disazofarbstoff sind vielfach bedeutend bessere; man kann endlich die einfachsten und billigsten Amine (Anilin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure), welche speciell bei der H-Säure keine oder nur ganz schlechte Resultate liefern, bei der B-Säure vortheilhaft verwenden.

Die aus der B-Säure erhaltenen Disazofarbstoffe färben die Wolle durchweg in stark grünen Tönen. Starke Ausfärbungen erscheinen schwarz mit grüner Uebersicht. Isomerien je nach Art der Kuppelung oder je nach der Reihenfolge der Einführung der Componenten konnten nur in vereinzelten Fällen festgestellt werden.

Beispiel I.

14,3 kg α-Naphtylamin werden in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazolösung fliesst langsam unter Rühren zu einer sodaalkalisch gehaltenen, mit Eis gekühlten Lösung von 34 kg B-Säure (saures Natronsalz). Die Bildung des Monoazofarbstoffes erfolgt momentan; er scheidet sich bei einem Flüssigkeitsquantum von ca. 2000 Liter zum Theil aus, geht aber auf Zusatz von 40 kg Natronlauge von 30 Proc. mit rothvioletter Farbe in Lösung. Man lässt nun ebenfalls unter Rühren und Kühlen mit Eis die Diazoverbindung aus 9,3 kg Anilin langsam einfliessen. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach Blau um; nach kurzer Zeit ist kein Anilin mehr nachweisbar. Man kocht auf, stumpft zweckmässig die angewendete Natronlauge durch Salzsäure ab und salzt aus.

In analoger Weise wird unter Anwendung anderer Diazoverbindungen, z. B. derjenigen von p-Toluidin, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure, p-Nitranilin verfahren. Im Allgemeinen ist es rathsam, wenn der Monoazofarbstoff sich aus der sodaalkalischen Lösung abscheidet, denselben vor der weiteren Kuppelung durch Zusatz von etwas Aetzalkali in Lösung zu bringen, so wie oben angegeben ist. In einigen Fällen empfiehlt es sich, zur völligen Reindarstellung des Diazofarbstoffes denselben aus schwach salzsaurer Lösung abzuscheiden bezw. auszusalzen.

Beispiel II.

6,8 kg B-Säure werden in 200 Liter Wasser und 20 kg Natriumacetat gelöst. Die Lösung wird unter gutem Rühren in der Kälte mit der aus 3,4 kg Sulfanilsäure hergestellten Diazoverbindung versetzt. Man erhält sofort eine rothe Lösung des Monoazofarbstoffes (ca. 450 Liter).

Man setzt dann weiter die aus 2,8 kg p-Nitranilin bereitete Diazolösung zu. Nach etwa sechsstündigem Rühren ist kein p-Nitrodiazobenzol mehr nachweisbar. Der Disazofarbstoff ist in blauen Flocken ausgeschieden; er wird durch Aufkochen und Aussalzen (zweckmässig aus schwach salzsaurer Lösung) isolirt.

Aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- oder $\alpha_2\beta_3$-disulfosäure entsteht bei analoger Arbeitsweise nur spurenweise Disazofarbstoff.

Statt Sulfanilsäure an erster Stelle kann z. B. Metanilsäure, statt p-Nitranilin an zweiter Stelle z. B. Anilin, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure verwendet werden.

Beispiel III.

3,4 kg B-Säure werden in 200 Liter Wasser und 6 kg Natriumacetat gelöst. Die Lösung wird unter gutem Rühren in der Kälte mit der aus 2,3 kg Naphthionsäure hergestellten Diazoverbindung versetzt. Man erhält sofort eine blaurothe Lösung des Monoazofarbstoffes (circa 600 Liter). Man versetzt die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung unter Rühren und Kühlen mit Eis allmälig mit der aus 0,93 kg Anilin bereiteten Diazolösung. Die Farbe schlägt sofort nach Blau um. Nach kurzem Stehen ist auch die zweite Diazoverbindung verschwunden. Der Disazofarbstoff wird durch Aussalzen in der Hitze (zweckmässig aus schwach salzsaurer Lösung) isolirt.

Ein gleiches Resultat erhält man z. B. bei Verwendung von diazotirter β-Naphtylamin-β_3-sulfosäure an erster und der Diazoverbindung von Sulfanilsäure oder Naphthionsäure an zweiter Stelle.

Aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- oder $\alpha_2\beta_3$-disulfosäure entsteht bei analoger Arbeitsweise nur wenig oder kein Disazofarbstoff.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure in alkalischer Lösung mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen der Diazoverbindungen folgender Amine combinirt wird: Anilin, α-Naphtylamin, Sulfanilsäure, Naphthionsäure, p-Nitranilin.
2. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure in essigsaurer Lösung zunächst mit diazotirter Sulfanilsäure und alsdann weiter mit den Diazoverbindungen von Anilin, Naphthionsäure oder p-Nitranilin gekuppelt wird.
3. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure zunächst in essigsaurer Lösung mit Naphthionsäure und hierauf in alkalischer Lösung weiter mit den Diazoverbindungen von Anilin oder Sulfanilsäure vereinigt wird.

Nr. 109063. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 93595 vom 31. März 1895.

Vom 16. December 1896.

Werden die aus der Amidonaphtoldisulfosäure K oder H mit Monodiazoverbindungen in saurer Lösung dargestellten Farbstoffe durch die Einwirkung gleicher Molecüle einer Tetrazoverbindung in Zwischenproducte übergeführt und diese mit der m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure des Patentes Nr. 89061 vereinigt, so erhält man sehr werthvolle Polyazofarbstoffe. Diese sind von allen anderen nach dem gleichen Verfahren unter Ersatz der Naphtylendiaminsulfosäure durch andere Componenten erhaltenen Farbstoffe in erster Reihe durch ihre erhöhte Farbstärke ausgezeichnet. Weder andere Amine noch Naphtole oder Amidonaphtole können in dieser Beziehung die Naphtylendiaminsulfosäure auch nur annähernd ersetzen. Nur mit dieser erhält man einen Farbstoff, der bereits mit wenigen Procenten ungebeizte Baumwolle schwarz färbt. Zudem sind diese Färbungen durch sehr gute Wasch-, Wasser- und Säureechtheit ausgezeichnet. Auch zum Färben von Halbwolle sind die Producte geeignet. Die Componenten zur Darstellung der Monoazofarbstoffe sind durch die Natur der verwendeten Amidonaphtoldisulfosäure bestimmt. Bei der H-Säure eignen sich in erster Linie nur die Nitrodiazokörper und sonst nur sehr vereinzelte β-Naphtylaminsulfosäuren, bei der K-Säure hingegen hauptsächlich α-Naphtylamin, Anilin, Amidoazobenzol, Sulfanilsäure, Acetyl-p-phenylendiamin, Nitrodiazokörper, sowie Amidosalicylsäure, Amidobenzoësäure.

Beispiel I.

36,2 kg des neutralen Natriumsalzes der Amidonaphtoldisulfosäure K werden in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 14 kg concentrirter Salzsäure angesäuert und mit der aus 9,3 kg Anilin, 30 kg concentrirter Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in der üblichen Weise erhaltenen Diazoverbindung combinirt. Nach ca. zehn Stunden macht man durch Zusatz von Soda alkalisch und versetzt mit der aus 18,4 kg Benzidin in der üblichen Weise dargestellten Tetrazoverbindung. Der Zwischenkörper bildet sich sofort und scheidet sich als grünschwarzer Niederschlag ab. Man lässt nun unter Rühren zur Reactionsmasse die Lösung von 23,3 kg m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in 500 Liter Wasser und 15 kg Soda zulaufen. Der Niederschlag geht allmälig wieder in Lösung, man wärmt alsdann nach drei Stunden an und salzt den Farbstoff aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz.

Beispiel II.

23,4 kg salzsaures Amidoazobenzol werden mit 15 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotirt in 1000 Liter Wasser. Die erhaltene Diazoverbindung wird zu einer Lösung von 34,1 kg des sauren Natronsalzes der K-Säure laufen gelassen. Die Kuppelung ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Macht man nun alkalisch und verfährt im Uebrigen wie bei Beispiel I, so erhält man schliesslich einen Farbstoff, der Baumwolle tiefschwarz färbt.

Beispiel III.

14,3 kg α-Naphtylamin werden in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazoverbindung combinirt man mit 34,5 kg saurem Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure K, die in 1000 Liter Wasser gelöst sind. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Soda alkalisch gemacht und mit der Tetrazoverbindung aus 18,4 kg Benzidin versetzt. Nach kurzer Zeit ist das Zwischenproduct fertig gebildet, man fügt hierauf zur Reactionsmasse die Lösung von 24 kg m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in 500 Liter Wasser und 12 kg Soda, lässt noch ungefähr drei Stunden rühren, wärmt alsdann an und salzt den Farbstoff aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle grünschwarz.

Beispiel IV.

Zu der Diazoverbindung aus 14,3 kg p-Nitranilin lässt man die neutrale Lösung von 34,1 kg Amidonaphtoldisulfosäure H laufen. Nach etwa 12 Stunden macht man alkalisch, versetzt mit der Tetrazoverbindung aus 18,4 kg Benzidin, worauf sich das Zwischenproduct alsbald abscheidet. Wird dieses mit der Lösung von 23,8 kg m-Naphtylendiaminsulfosäure in 500 Liter Wasser und 15 kg Soda combinirt, so resultirt ein Farbstoff, der isolirt, Baumwolle tiefschwarz anfärbt.

Die Verwendung von Tolidin, p-Phenylendiamin oder Dianisidin an Stelle von Benzidin hat auf die Nuancen der Farbstoffe nur wenig Einfluss.

In umstehender Tabelle sind die Eigenschaften der beanspruchten Farbstoffe zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beize schwarz färbenden Polyazofarbstoffen aus der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure (Zusatz zu Patent Nr. 93595), darin bestehend, dass an Stelle des in dem genannten Patente unter 3 und 6 beschriebenen Verfahrens zur Gewinnung der gemischten Disazofarbstoffe aus dieser Säure hier analoge Disazofarbstoffe hergestellt werden, indem man auf diese Säure einwirken lässt die Zwischenproducte aus den Tetrazoverbindungen der üblichen Diamine mit den in saurer Lösung dargestellten Monoazofarbstoffen:

a) aus den Diazoverbindungen von Anilin, Chloranilin, α-Naphtylamin, α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, p-Nitranilin, Acetyl-

p-phenylendiamin, Amidoazobenzol und der Amidonaphtoldisulfosäure K;

b) aus den Diazoverbindungen von p-Nitranilin, Chloranilin und Amidonaphtoldisulfosäure H.

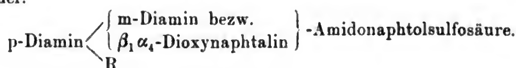
Zwischenproduct aus diazotirtem p-Diamin mit:		Pulverfarbe	Farbe der wässerigen Lösung	Farbe der Lösung in Schwefelsäure	Beim Verdünnen mit Wasser
Anilin + K-Säure	Combinirt mit $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	grauschwarz	blauschwarz	grauschwarz	violetter Niederschlag
Chloranilin + K-Säure		"	"	violett-schwarz	rothvioletter Niederschlag
p-Nitranilin + K-Säure		"	violett-schwarz	blau	"
Acetyl-p-phenylendiamin + K-Säure		"	tiefblau	"	violette Fällung
α-Naphtylamin + K-Säure		"	blauschwarz	"	blaue Fällung
α-Naphtylamin-β_4-sulfosäure + K-Säure		"	"	"	violette Fällung
Amidoazobenzol + K-Säure		schwarz	grünschwarz	grünblau	blaue Fällung
Chloranilin + H-Säure		bronze-schwarz	violett-schwarz	rothstichig blau	rothviolette Fällung
p-Nitranilin + H-Säure		"	grünschwarz	blau	"

Nr. 109161. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel.

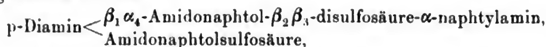
Vom 16. Juni 1896.

Von den einfachen Azofarbstoffen aus Diazonaphtolsulfosäuren sind bisher nur solche, welche als Componente m-Diamido- bezw. m-Amidooxy-, bezw. m-Dioxybenzolderivate oder $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinderivate enthalten, zur Darstellung von Trisazofarbstoffen verwendet worden (vgl. die Patentschriften Nr. 84546, 91036, 91894 und die französische Patentschrift Nr. 243735). Nachgewiesenermaassen entstehen dabei Trisazofarbstoffe, welche die im einfachen Azofarbstoff verwendete, zweifach kuppelungsfähige Componente in Mittelstellung, die Amidonaphtolsulfosäure dagegen in Endstellung enthalten von der allgemeinen Formel:



p-Diamin < { m-Diamin bezw. / $\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin } -Amidonaphtolsulfosäure.
R

Benutzt man dagegen die einfachen Azofarbstoffe aus Diazonaphtolsulfosäuren und der nur einmal kuppelnden Componente α-Naphtylamin, so greift bei der Einwirkung einer Tetrazoverbindung dieselbe in den als Naphtol reagirenden Rest der ursprünglich verwendeten Diazonaphtolsulfosäure ein und man gelangt zu Zwischenproducten mit Amidonaphtolsulfosäure in Mittel- und α-Naphtylamin in Endstellung. Die zur Weiterkuppelung geeigneten Repräsentanten dieser Gruppe werden nach angestellten Versuchen erhalten unter Verwendung des in saurer Lösung gebildeten Azofarbstoffes aus diazotirter $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 52023) und α-Naphtylamin; durch Weiterkuppelung derselben mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure gelangt man zu werthvollen gemischten Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formel:



welche ungebeizte Baumwolle in intensiv violett- bis blauschwarzen Nuancen färben und sich zufolge der beiden endständigen, ihrerseits wieder diazotirbaren Reste des α-Naphtylamins und eines Amidonaphtols in vorzüglichster Weise als Entwickelungsfarbstoffe eignen. Die mit ihnen auf der Faser durch Wiederdiazotiren und Kuppeln mit α-Naphtol oder mit m-Diaminen erzielbaren dunkelbraunen und tiefschwarzen Färbungen sind von absoluter Waschechtheit und den analogen Entwickelungsfarben aus den bestbekannten Diaminschwarzfarben ebenbürtig.

Währenddem man nun diese gemischten Trisazofarbstoffe nach dem beschriebenen Verfahren mit quantitativer Ausbeute als vollkommen einheitliche und stets gleichmässig rein färbende Producte erhält, führt das gewohnte Verfahren des stufenweisen Aufbaues derselben durch Weiterdiazotirung des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (nach Patent Nr. 80003) und successive Kuppelung der so erhaltenen unsymmetrischen Tetrazoverbindung mit α-Naphtylamin und einer Amidonaphtolsulfosäure unvermeidlich zu Farbstoffgemischen, deren Zusammensetzung und Nuance je nach Wahl der Reactionsbedingungen sich ändert und die zum Theil aus alkalischer Lösung überhaupt nicht ausgesalzen werden können, so dass die Ausbeute an direct färbenden Endproducten bedeutend herabgedrückt wird.

Das neue Verfahren zeigt also gegenüber dem alten grosse technische Fortschritte.

Ebenso wenig lässt sich zum Aufbau der vorliegenden Trisazofarbstoffe das Verfahren des Patentes Nr. 75762 benutzen, da der hierbei zu verwendende gemischte Disazofarbstoff aus einem p-Diamin und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäuren bei der Diazotirung eine Tetrazoverbindung liefern muss und deshalb unmöglich mehr in einen Tetrazofarbstoff übergeführt werden kann.

Beispiel I.

34,2 kg des sauren Natronsalzes der $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (100proc.) werden mit 6,9 kg Nitrit diazotirt und die circa 300 Liter betragende Suspension der Diazonaphtolsulfosäure mit der abgekühlten Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in 12,5 kg Salzsäure von 21° B. und 400 Liter Wasser vereinigt. Der Farbstoff scheidet sich grösstentheils als braunviolettes Pulver ab und wird nach Verlauf von 24 Stunden durch Zusatz von 8 kg Natron in Lösung gebracht, alsdann mit der Lösung von 30 kg Soda versetzt und bei 10° rasch die 18,4 kg Benzidin entsprechende Tetrazodiphenyllösung eingeführt. Zu dem sofort als schwarzvioletter, gallertiger Niederschlag sich ausscheidenden Zwischenproduct lässt man nunmehr die Lösung von 23,9 kg Amidonaphtolsulfosäure γ in 4 kg Natron und 500 Liter Wasser zufliessen. Bei fortgesetztem Rühren ist die Combination nach 24 Stunden beendigt. Man filtrirt direct ohne Salzzusatz kalt ab und trocknet. Der so erhaltene Trisazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder sodaalkalischem, salzhaltigem Bade intensiv violettschwarz.

Er löst sich leicht mit violettschwarzer Farbe in heissem Wasser, wird hieraus auf Zusatz von Mineralsäure als blaues Pulver gefällt, während kaustische Alkalien, in geringer Menge rothviolett färbend, im Ueberschuss eine schwarzblaue Fällung erzeugen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

Beispiel II.

Kuppelt man die aus 21,2 kg Tolidin erhaltene Tetrazolösung in sodaalkalischer Lösung mit dem nach Beispiel I erhaltenen einfachen Azofarbstoffe aus 34,2 kg $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 14,3 kg α-Naphtylamin und giebt zu diesem Zwischenproducte die Lösung von 34,1 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz, 100proc.) in 4 kg Natron und 500 Liter Wasser, so geht das auch hier als gallertartiger Niederschlag ausgeschiedene Zwischenproduct rasch in einen zum Theil mit blauschwarzer Farbe in Lösung gehenden Trisazofarbstoff über. Man kocht nach Verlauf von 12 Stunden auf und salzt aus. Der Farbstoff erzeugt aus salzhaltigem Bade kräftige blauschwarze Nuancen, die in hellen Tönen den mit Indoinblau erzeugten Färbungen sehr nahe kommen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gemischter Trisazofarbstoffe mit $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Mittelstellung, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol. des in saurer Lösung erhaltenen einfachen Azofarbstoffes aus diazotirter $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und α-Naphtylamin in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins zu einem Zwischenproduct vereinigt und dasselbe alsdann mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure weiter kuppelt.

2. Die speciellen Ausführungsformen des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Verwendung von Benzidin, Tolidin und Dianisidin als p-Diamin und von Amidonaphtolsulfosäure γ und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure als zweiter Componente.

Nr. 109424. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 2. April 1898.

Es wurde gefunden, dass sich die Toluylendiaminsulfosäure der Constitution



$$CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4$$

mit 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin oder p-Amidoacetanilid zu einem Disazofarbstoff vereinigen lässt. Durch Reduction der Nitrogruppe bezw. Abspaltung der Acetylgruppe in diesem Farbstoff erhält man einen neuen Tetraamidodisazofarbstoff, welcher mit 2 Mol. Nitrit in eine Diazoverbindung übergeführt werden kann. Letztere verbindet sich mit 2 Mol. des gleichen oder mit je 1 Mol. verschiedener Amine, Phenole, Amidophenole, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren nach vorangegangener Bildung eines Zwischenproductes zu Polyazofarbstoffen. Diese besitzen die Eigenschaft, Baumwolle ohne Beizen anzufärben, und zeichnen sich vor Farbstoffen ähnlicher Zusammensetzung (vgl. z. B. Patent Nr. 87023 und die französische Patentschrift Nr. 269940 Ritter's Renseignements spéciaux 1897, Nr. 136) durch bedeutende Nuancenverschiebungen nach Grün, sowie grössere Lichtechtheit aus.

Beispiel I.

22,4 Thle. toluylendiaminsulfosaures Natrium werden in schwach sodaalkalischer Lösung mit 27,6 Thln. p-Nitranilin, das mit 13,8 Thln. Nitrit auf übliche Weise diazotirt wurde, combinirt. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er kann entweder durch Filtriren isolirt und reducirt oder ohne vorherige Abscheidung der Reduction unterworfen werden. Die Combination kann auch in schwach essigsaurer Lösung erfolgen. Das p-Nitranilin kann ohne weitere Aenderung des Verfahrens durch die äquivalente Menge p-Amidoacetanilid ersetzt werden. Man erhält dann einen Disazofarbstoff, welcher statt der beiden Nitrogruppen zwei acetylirte Amidogruppen enthält.

52,2 Thle. des erhaltenen Dinitrodiamidodisazofarbstoffes werden in ca. 600 Thln. Wasser gelöst und bei 50 bis 60° C. mit 240 Volumtheilen einer Schwefelnatriumlösung, die 96 Thle. krystallisirtes Schwefelnatrium enthält, reducirt. Man hält so lange auf 50 bis 60°, bis die Farbe der Lösung sich nicht mehr ändert, was nach einer bis andert-

halb Stunden der Fall ist. Die Menge des Schwefelnatriums kann ohne wesentliche Aenderung des Resultates vermehrt oder vermindert werden. Nach Beendigung der Reduction wird der Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch genaue Neutralisation mit Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure ausgefällt. Er bildet ein schwarzes glänzendes Pulver, das sich sowohl in Sodalösung wie auch in verdünnten Mineralsäuren mit braungelber Farbe löst.

Zu dem gleichen Product gelangt man, wenn man den aus p-Amidoacetanilid erhaltenen Farbstoff mit verdünnten Alkalien oder Mineralsäuren verseift.

Beispiel II.

a) Farbstoff aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung und 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H.

22 Thle. des so erhaltenen Tetraamidodisazofarbstoffes werden in salzsaurer Lösung in 6,9 Thln. Nitrit unter Eiskühlung diazotirt und die rothbraune, mässig lösliche Tetrazoverbindung mit einer wässerigen Lösung von 35 Thln. Amidonaphtoldisulfosäure H und so viel Soda vereinigt, dass die Endreaction schwach alkalisch bleibt. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendigt. Der durch Aussalzen gewonnene Farbstoff bildet ein grauschwarzes bis schwarzes Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die wässerige Lösung ist rein blau, ändert sich auf Sodazusatz nicht und wird durch verdünnte HCl violett. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct grünblau.

b) Farbstoff aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung, 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und 1 Mol. Naphtylamin.

Die wie unter a) hergestellte Tetrazoverbindung wird mit 17 Thln. Amidonaphtoldisulfosäure H in sodaalkalischer Lösung zum Zwischenproduct vereinigt. Zur rothblauen Lösung desselben werden 9 Thle. salzsaures α-Naphtylamin, in Wasser gelöst, und so viel Soda gegeben, dass die Endreaction schwach alkalisch bleibt. Nach beendigter Farbstoffbildung wird das Product durch Salz gefällt. Der so gewonnene Farbstoff bildet ein braunschwarzes, metallglänzendes Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst. Die wässerige Lösung ist blauviolett, sie wird durch Soda ein wenig röther. Durch Salzsäure wird der Farbstoff als blauer Niederschlag gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct blauviolett.

Als Componenten haben bisher Verwendung gefunden: Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure G (Patent Nr. 53076), α-Naphtylamin, Dioxynaphtalin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man den aus 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin bezw. p-Amidoacetanilid und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure erhaltenen Disazofarbstoff reducirt bezw. entacetylirt, den so erhaltenen Tetraamido-dis-azofarbstoff mit 2 Mol. Nitrit in eine Tetrazoverbindung übergeführt und diese

a) mit 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin combinirt;

b) erst mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G zu einem Zwischenproduct verbindet und dieses mit je 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α-Naphtylamin, $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin combinirt.

Nr. 109491. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 95530 vom 19. März 1896.

Vom 22. Januar 1899.

In den Patentschriften Nr. 98435, 100420 und 105319 sind basische Disazofarbstoffe beschrieben, welche erhalten werden durch Vereinigung des diazotirten Azofarbstoffes aus Amidophenyltrimethylammonbase und Amidokresoläther mit geeigneten Aminen und Phenolen.

Bei weiterer Verfolgung des Erfindungsgedankens wurde gefunden, dass sich der in den genannten Patentschriften angewendete Amidokresoläther vortheilhaft durch Amidohydrochinonäther ersetzen lässt.

Die Anwendung des Amidohydrochinonäthers bedingt insofern einen Fortschritt, als die Nuance der damit erhaltenen Farbstoffe gegenüber den analogen mit Amidokresoläther erhaltenen wesentlich nach Blau hin verschoben erscheint, so dass es möglich ist, neue Nuancen, welche bisher in dieser Farbstoffclasse nicht bekannt waren, zu erhalten.

Der in Anwendung gebrachte Amidohydrochinondimethyläther vom Schmelzp. 81° wird erhalten durch Reduction des Nitrohydrochinondimethyläthers (Ber. 14, 71; Ann. 207, 254; Ber. 17, 2119). Er kann ersetzt werden durch den Diäthyläther (vgl. Ann. 215, 146).

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe ist dasselbe, wie das in der Patentschrift Nr. 95530 angegebene.

Die Farbstoffe zeigen sämmtlich die Eigenschaft, Halbwolle im sauren Bade gleichmässig zu färben. Die sonstigen Eigenschaften sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Amidophenyltrimethylammoniumbase (diaz) + Amidohydrochinondimethyläther (diaz.) +	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Lösung in concentrirter Schwefelsäure
m-Phenylendiamin	grünglänzendes schwarzes Pulver	stumpfes Roth	blau
m-Toluylendiamin	grünglänzendes krystallisirtes Pulver	bläulich roth	blau
Dimethyl-m-amidophenol	grünglänzendes krystallisirtes Pulver	bläulich roth	röthlich blau
β-Naphtol	grünglänzendes schwarzes Pulver	rothviolett	grün
β-Naphtylamin	schwarzes Pulver	violett	grünblau
Dimethyl-α-naphtylamin	schwarzes Pulver	braunviolett	schmutzig blaugrün
$\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol	braunschwarzes Pulver	blauviolett	olivgrün
α-Amido-β-naphtoläthyläther	schwarzes Pulver	violettroth	grauviolett
Acetessiganilid	rothbraunes Pulver	rothorange	violett
Dimethyl-α-naphtylamin	kupferglänzendes krystallisirtes Pulver	blauviolett	blau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 95530 und seiner Zusätze, indem bei der Darstellung der daselbst beschriebenen basischen secundären Disazofarbstoffe für die Mittelstellung Amidohydrochinondimethyläther in Anwendung kommen.

Nr. 109610. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Resorcin.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 19. März 1898.

Wenn die in der üblichen Weise dargestellten Monoazofarbstoffe aus Amidosulfosäuren und Resorcin mit dem Zwischenproducte aus Benzidin und Salicylsäure vereinigt werden, so erhält man nach den Angaben der Patentschrift Nr. 46501 braune Polyazofarbstoffe. Diese Producte sind aber nicht einheitlich, mit denselben hergestellte Färbungen besitzen keine grosse Intensität. Es wurde nun gefunden, dass, wenn man, anstatt von den in der üblichen Weise dargestellten Monoazofarbstoffen auszugehen, die in Gegenwart einer Mineralsäure oder viel Essigsäure dargestellten Resorcinmonoazofarbstoffe verwendet und diese mit dem Zwischenproducte von Benzidin und Salicylsäure combinirt, ganz andere neue Farbstoffe entstehen, die den entsprechenden

Producten der Patentschrift Nr. 46501 in technischer Beziehung bedeutend überlegen sind. Sie stellen in dieser Hinsicht einheitliche Producte dar, die durch grosse Farbstärke, volle reine und bedeutend röthere Nuancen ausgezeichnet sind.

Zur Gewinnung der neuen Farbstoffe eignen sich nur solche Amidosulfosäuren, deren Diazoverbindungen sich mit Resorcin in Gegenwart von Mineralsäure zu Monoazofarbstoffen vereinigen lassen. Unter der grossen Anzahl von Amidosäuren besitzen diese werthvolle Eigenschaft die Metanilsäure, β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- und -$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, in geringem Maasse noch die Sulfanilsäure.

Beispiel: 34,7 kg Naphtylamindisulfosäure G werden diazotirt und die Diazolösung mit einer wässerigen Lösung von 11 kg Resorcin vereinigt. Die Bildung des Monoazofarbstoffes ist in der salzsauren Lösung nach etwa 24 Stunden beendigt. Der Monoazofarbstoff wird in das Zwischenproduct aus

18,4 kg tetrazotirtem Benzidin,
14 „ Salicylsäure und
50 „ Soda

eingegossen.

Die Bildung des Polyazofarbstoffes beginnt sofort und ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Ohne Rücksicht darauf, dass derselbe zum grössten Theil abgeschieden ist, wird nun erwärmt, ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt auf ungebeizter Baumwolle ein lebhaftes und tiefes Braunorange.

Die unter Ersatz der in obigem Beispiele verwendeten Naphtylamindisulfosäure G durch die äquivalenten Mengen folgender Amidosulfosäuren erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle:

1. Naphtylamindisulfosäure R . . . . rothorange,
2. Sulfanilsäure . . . . orange,
3. Metanilsäure . . . . orange,
4. α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- oder -$\beta_2\beta_4$-disulfosäure . braunorange.

Die Darstellung der Farbstoffe bleibt in allen Fällen dieselbe wie in dem gegebenen Beispiel, nur mit dem Unterschiede, dass Naphtylamindisulfosäure R und Sulfanilsäure etwas längere Zeit für die Kuppelung mit Resorcin in Gegenwart von Mineralsäure beanspruchen, doch kann man die Kuppelung in diesem Falle durch langsames Zufügen von Natriumacetat zur mineralsauren Reactionsmasse etwas beschleunigen.

Der Ersatz des Benzidins durch andere p-Diamine ändert an dem Verfahren oder dem Resultate desselben kaum etwas.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die in Gegenwart von Mineralsäure

aus den Diazoverbindungen von β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- oder -$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, Metanilsäure oder Sulfanilsäure und Resorcin dargestellten einheitlichen Monoazofarbstoffe mit dem Zwischenproducte aus Benzidin und Salicylsäure vereinigt.

Nr. 109699. Cl. 8. Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen.

Dr. G. G. Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg.

Zusatz zum Patente Nr. 108231 vom 2. September 1898.

Vom 1. Juli 1899.

Durch Versuche ist festgestellt worden, dass man, statt gemäss dem Hauptpatente die Faser mit normalen wolframsauren oder mit meta- oder parawolframsauren oder anderen sauren wolframsauren Salzen vorzubereiten und darauf mit einer Lösung eines Diazo- bezw. Tetrazokörpers und dann mit einer Lösung eines Phenols oder Naphtols oder Diamins oder eines Derivates derselben zu behandeln, dieselben und noch weitere Fortschritte erzielt, indem man die thierischen oder pflanzlichen Fasern oder Gewebe mit den aromatischen Basen oder ihren Salzen vorbehandelt und nach dem Trocknen die auf der Faser befindlichen Basen bei Gegenwart von wolframsauren oder löslichen meta- oder parawolframsauren oder anderen sauren wolframsauren Salzen diazotirt und dann mit einer Lösung eines Diamins oder Derivates eines Phenols oder Naphtols oder Diamins behandelt, welche in Wasser unlösliche oder nahezu unlösliche Azoverbindungen mit Diazo- oder Tetrazokörpern liefert.

Mit demselben Vortheil wie die eben genannten Körper kann man nach dem Diazotiren auch eine Lösung eines tertiären Amins oder Naphtylamins oder der Derivate beider anwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser nach Patent Nr. 108231 dahin geändert, dass man die thierischen oder pflanzlichen Fasern oder Gewebe mit den aromatischen Basen oder ihren Salzen behandelt und hierauf die auf der Faser befindlichen Basen in Gegenwart von einer löslichen Wolframsäure oder von löslichen wolfram- oder metawolfram- oder parawolfram- oder anderen löslichen sauren wolframsauren Salzen diazotirt und dann mit einer Lösung eines Phenols oder Naphtols oder mit einer Lösung eines Diamins oder tertiären oder Naphtylamins oder Derivates eines Phenols oder Naphtols oder Diamins oder tertiären oder Naphtylamins behandelt, welches in Wasser unlösliche oder nahezu unlösliche Azoverbindungen mit Diazo- bezw. Tetrazokörpern liefert.

Nr. 109914. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffes.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 26. Januar 1899.

Lässt man auf Oxalessigester 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin und auf das entstehende Pyrazolon 1 Mol. Diazosulfanilsäure einwirken, so erhält man einen werthvollen gelben Wollfarbstoff.

9,4 Thle. Oxalessigester, 7 Thle. essigsaures Natron und 9,5 Thle. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat werden mit 100 ccm Wasser tüchtig durchgerührt, allmälig auf 45 bis 50° C. erwärmt und ca. eine halbe Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Es findet dann plötzlich die Bildung des Condensationsproductes statt. Man lässt dann erkalten, setzt 21 Thle. Natronlauge von 35° B. zu, rührt etwa drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und etwa eine Stunde bei 90 bis 100° C.; hierauf wird durch Zugabe von 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure von 66° B., welche mit Wasser auf ca. 20proc. Säure verdünnt ist, die entstandene Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure gefällt und filtrirt. Zur Farbstoffbildung wird dieselbe wieder in 500 Thln. Wasser und 18,5 Thln. Soda gelöst (mit gleichem Erfolge kann man auch die alkalische Condensationslösung direct verwenden), und bei 0° die Diazosulfanilsäure zugegeben, welche durch Auflösen von 9,7 Thln. sulfanilsaurem Natrium in 100 Thln. Wasser, Zusatz von 3,6 Thln. Natriumnitrit und Eingiessen in 20 Thln. Salzsäure von 20° B. und 100 Thln. Wasser erhalten wird. Nach 12 stündigem Rühren wird erwärmt, mit Salz gefällt, filtrirt und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff bildet ein hellorange gefärbtes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit gelber bis gelboranger Farbe löst; letztere verändert sich auf Zusatz von Mineralsäuren ein wenig nach Gelb bis Gelblichgrün, auf Zusatz von Natronlauge wird sie etwas dunkler.

Der Farbstoff färbt Wolle in etwas grünstichiger Nuance als Tartrazin und egalisirt auch besser als dieses. Die Walk- und Waschechtheit ist besser als bei Tartrazin. Während letzteres für Papierfärberei nicht brauchbar ist, kann der neue Farbstoff auch dort Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffes, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin entstehende p-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure mit 1 Mol. Diazosulfanilsäure vereinigt.

Nr. 109932. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen, welche sich von $\beta_1\beta_2$-Diazonaphtolsulfosäure ableiten.

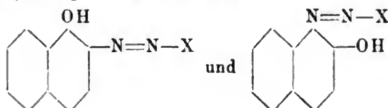
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 16. November 1897.

Obwohl die Combinationsfähigkeit der Diazoverbindung der 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure (R) durch das Patent Nr. 53023 im Allgemeinen bekannt geworden ist, hat dieselbe doch bisher keine technische Verwendung zur Herstellung bestimmter brauchbarer Combinationen gefunden, da die Unechtheit der mit ihren Azoderivaten hergestellten Wollfärbungen abschreckte. Die Farbstoffe ziehen zwar auf Wolle in saurem Bade auf, gehen jedoch in der leichtesten Wäsche vollständig herunter und sind höchst lichtempfindlich. Betrachtet man die Formel der aus der diazotirten 2,3-Amidonaphtolsulfosäure und Aminen oder Phenolen entstehenden Azocombinationen



so erkennt man, dass dieselben als eine besondere Classe von Naphtolorthoazofarbstoffen betrachtet werden können. Die beiden bekannten Classen analoger Naphtolorthoazoderivate



unterscheiden sich nun bekanntlich in chemischer und technischer Hinsicht sehr bedeutend von einander. Die ersteren sind ungleich reactionsfähiger. Es erschien nun von Interesse, das Verhalten der oben bezeichneten dritten Gruppe gegen technisch wichtige Reagentien, wie z. B. Oxydationsmittel, zu untersuchen. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben zu einem überraschenden und technisch sehr werthvollen Ergebnisse geführt. Bei der Behandlung jener Azoderivate nämlich mit Bichromaten gehen dieselben in neue Farbstoffe über, welche in allen Eigenschaften von den Ausgangsfarbstoffen verschieden sind. Besonderen technischen Werth haben die schwarzen bis dunkelgrünen Färbungen, welche mit einer Reihe solcher Combinationen erhalten werden können. Am besten wird die Behandlung mit Chromaten auf der Faser selbst vorgenommen. Man erhält dann zugleich wasch-, walk- und lichtechte Färbungen.

Beispiel: 100 kg Wolle werden unter Zusatz von Natriumbisulfat mit 4 kg des Farbstoffes aus diazotirter 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure und β-Naphtylamin gefärbt. Man erhält so eine dunkelrothe Färbung, welche man im gleichen Bade weiter mit 2 kg chromsaurem Natron in der Wärme behandelt; hierbei geht die Farbe sofort in Tiefschwarz über. Die so erhaltene Färbung ist walk- und lichtecht.

In ähnlicher Weise verhalten sich die folgenden Azoderivate der 2,3-Diazonaphtolsulfosäure:

Combination mit	Färbt Wolle	
	direct	chromirt
Naphthionsäure	roth	schwarz
β-Naphtylaminsulfosäure	orange	"
1,8-Dioxynaphtalin	violett	blauschwarz
1,7-Amidonaphtol	rothbraun	schwarz
1,8-Amidonaphtol	violett	"
1,5-Amidonaphtol	braun	"
2,8-Dioxynaphtalinsulfosäure	rothbraun	"
2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure sauer combinirt	roth	dunkelgrün
2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure alkalisch combinirt	rothbraun	schwarz
1,6-Amidonaphtol-3-sulfosäure	violettbraun	"
1,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure	rothbraun	"
2,8 Amidonaphtol-3,6-disulfosäure	roth	"
1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure	violett	blauschwarz
1,8-Amidonaphtol-3-sulfosäure	"	"
1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure	"	"
1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure	blauviolett	grünschwarz
1,8-Amidonaphtol-3,5-disulfosäure	"	blauschwarz
1,8-Amidonaphtol-2,4-disulfosäure	"	"
1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure	blauroth	schwarz
1,8-Naphtylendiamin-4-sulfosäure	bordeaux	"
2,7-Naphtylendiaminsulfosäure	roth	"
1,5-Diamido-3-naphtol-7-sulfosäure	"	"

Wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, unterscheidet sich das Verfahren in seinem Effecte bei den angeführten Combinationen wesentlich von demjenigen des Patentes Nr. 87003, in welchem die Erzeugung ausschliesslich brauner Färbungen mit Hülfe von α-Naphtolazoderivaten geschützt ist. Während hier die 1,4-Stellung der Hydroxyl- und Azogruppe die chemische Grundlage des erzielten Effectes ist, beruht dieser bei dem Verfahren des vorliegenden Patentes auf der 2,3-Stellung jener Gruppen und der besonderen Auswahl der Endcomponenten.

Patentanspruch: Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Hülfe der aus 2,3-Diazonaphtol-6-sulfosäure und Naphthionsäure,

β-Naphtylaminsulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin, 1,7-Amidonaphtol, 1,8-Amidonaphtol, 1,5-Amidonaphtol, 2,8-Dioxynaphtalinsulfosäure, 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1,6-Amidonaphtol-3-sulfosäure, 1,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure, 2,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3,5-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-2,4-disulfosäure, 1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure, 1,8-Naphtylendiamin-4-sulfosäure, 2,7-Naphtylendiaminsulfosäure, 1,5-Diamido-3-naphtol-7-sulfosäure erhältlichen Azofarbstoffe durch Behandlung ihrer direct im sauren Bade hergestellten Färbungen mit Bichromaten.

Nr. 110085. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung der γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 8. November 1893.

In der Patentschrift Nr. 64398 ist ein Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure beschrieben, welches darin besteht, dass die Tetrazoderivate der p-Diamine mit 1 Mol. jener Säure combinirt, die entstehenden Zwischenkörper wieder diazotirt und die so erhaltenen Tetrazoverbindungen mit Aminen und Phenolen combinirt werden.

An Stelle der in der Patentschrift Nr. 64398 speciell angeführten p-Diamine kann man auch das p-Diamidodiphenylamin, sowie das p-Phenylendiamin verwenden.

Beispiel: 20 kg p-Diamidodiphenylamin werden diazotirt, die Tetrazoverbindung wird rasch mit einer alkalischen Lösung von 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure vermischt. Es entsteht hierbei sofort ein schwarz gefärbter Niederschlag. Nachdem mit Salzsäure angesäuert ist, giebt man eine Lösung von 7 kg Nitrit hinzu und lässt einige Stunden stehen. Die gebildete Tetrazoverbindung wird in eine alkalische Lösung von 22 kg m-Phenylendiamin eingetragen. Nach zwölf Stunden wird der schwer lösliche ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

Oder: 15 kg Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden, die Acetylgruppe wird durch Kochen mit Lauge in bekannter Weise verseift. Zu der Lösung des so erhaltenen Productes werden 14 kg Nitrit hinzugegeben und dann stark mit Salzsäure angesäuert. Die Tetrazoverbindung geht hierbei grossentheils mit rother Farbe in Lösung. Man combinirt hierauf in alkalischer Lösung mit 23 kg Resorcin. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz.

Wird an Stelle von Phenylendiamin oder Resorcin in diesen Beispielen m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure verwendet, so erhält man ebenfalls schwarz färbende Farbstoffe.

In ihren allgemeinen Eigenschaften stimmen die Farbstoffe mit den in der Patentschrift Nr. 64398 beschriebenen analogen Combinationen überein. Sie sind namentlich durch grosse Intensität ausgezeichnet. Die Nuancen der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Zwischenkörper aus 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol.	diazotirt und combinirt mit 2 Mol.				
	m-Phenylendiamin	m-Toluylendiamin	m-Amidophenol	$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	Resorcin
Diamidodiphenylamin	tiefschwarz	grauschwarz	tiefschwarz	schwarzblau	grünschwarz
p-Phenylendiamin	tiefschwarz	tiefschwarz	grünschwarz	blauschwarz	grünschwarz

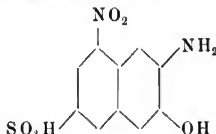
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Diamidodiphenylamin bezw. 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt werden mit 2 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, Resorcin.

Nr. 110369. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Nitroamidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 7. October 1899.

Es ist bisher nicht gelungen, die Amidonaphtolsulfosäuren in glatter Weise zu nitriren. Die meisten dieser Säuren werden durch die gebräuchlichen Nitrirungsmittel zersetzt. Es wurde nun gefunden, dass die $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure sich anders verhält und sich leicht und glatt in eine neue Mononitroverbindung überführen lässt. Diese Nitroamidonaphtolsulfosäure hat vermuthlich die Constitution:



Sie liefert eine normale, gut reagirende Diazoverbindung und ist im Stande, sich mit Diazokörpern zu vereinigen. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die Nitrogruppe in der α-Stellung eingetreten

ist, denn die bekannten homonuclearen Nitroderivate des β-Naphtols wie des β-Naphtylamins reagiren nicht mehr mit Diazokörpern.

Die α_4-Nitro-$\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure krystallisirt in gelblichen Nadeln. Sie ist in Wasser ziemlich löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. Die Salze, wie z. B. das Natron- und Kalisalz, sind leicht löslich und werden aus ihren Lösungen leicht durch Kochsalz abgeschieden. Die Diazoverbindung ist roth gefärbt und in Wasser leicht löslich.

Beispiel: 27,5 kg trocken gepulverte $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure werden in 275 kg Schwefelsäure 66° B. bei einer Temperatur von ca. 5° C. eingetragen. Zu der Lösung giebt man allmälig 10,1 kg gepulverten Kalisalpeter und kühlt dabei so, dass die Temperatur sich zwischen 0° und 5° C. hält. Man lässt die Nitrirung einige Stunden rühren und dann auf zerkleinertes Eis laufen, wobei sich die Nitroamidonaphtolsulfosäure grösstentheils ausscheidet.

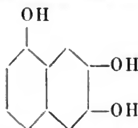
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Nitro-$\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure durch Nitriren von $\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei ca. 0 bis 5° C.

Nr. 110618. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 10. December 1898.

Wird die durch Verschmelzen der β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit Alkalien erhältliche $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt, so entsteht ein Trioxynaphtalin, welches die Constitution:



besitzt. Der hervorragende Werth dieses Körpers besteht darin, dass er mit Diazokörpern derart verbunden werden kann, dass die Azogruppe ausschliesslich in diejenige Hälfte beider Naphtalinkerne tritt, welche die beiden Hydroxylgruppen nicht enthält, wobei die beiden in Orthostellung stehenden β-Hydroxylgruppen an der chromophoren Bindung unbetheiligt und somit befähigt bleiben, mit Metallsalzen Lacke zu bilden. Wenn man z. B. Diazobenzol am besten in schwach essigsaurer Lösung auf das Trioxynaphtalin einwirken lässt, so erhält man einen schwer löslichen, auf Beizen ziehenden braunen Farbstoff, der völlig den Alizarinfarbstoffen ebenbürtig ist, sich ganz wie diese

verhält und sich z. B. auf chromgebeizter Baumwolle oder Wolle völlig echt fixirt. Die Färbungen sind vollkommen gleichmässig, säure-, decatur- und lichtecht. Azofarbstoffe mit solchen Eigenschaften waren bisher nicht bekannt.

Die Natur des zur Combination verwendeten Diazokörpers spielt selbstverständlich eine wesentliche Rolle in Bezug auf Nuance und Löslichkeit. Dabei hat es sich gezeigt, dass auf Baumwolle im Allgemeinen nur die Farbstoffe aus unsulfirten Diazokörpern und Diazocarbonsäuren vollständig echte Färbungen ergeben, während auf Wolle auch je nach der Moleculargrösse der Componente das Vorhandensein von einer und bisweilen auch zwei Sulfogruppen der Walkechtheit nicht oder wenig schadet, da ihre löslichmachende Wirkung durch die energisch fixirende Kraft der lackbildenden Hydroxylgruppen ausgeglichen wird. Das Verfahren beschränkt sich daher nicht auf die Auswahl bestimmter Componenten, sondern ist ein ganz allgemeines.

Beispiele:

13,8 kg m-Nitranilin werden diazotirt und in die mit überschüssigem Acetat versetzte Lösung von 18 kg $\beta_1 \beta_2 \alpha_4$-Trioxynaphtalin eingetragen. Es beginnt sofort die Farbstoffausscheidung. Nach 12 Stunden wärmt man auf etwa 50° an, neutralisirt mit etwas Soda und bewirkt die völlige Abscheidung durch Zusatz von Kochsalz. Der Farbstoff wird am besten in Pastenform verwendet. Er löst sich in Soda leicht mit violettrother Farbe. Auf Baumwolle, die mit Chrom- oder Eisensalzen gebeizt ist, erhält man echte braune Färbungen. Ebenso auf chromgebeizter Wolle; oder:

22,4 kg Naphthionsäure werden diazotirt und in die mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 18 kg $\beta_1 \beta_2 \alpha_4$-Trioxynaphtalin eingetragen. Nach 12 Stunden wärmt man auf 50° an und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er ist in heissem Wasser leicht mit dunkelrother Farbe löslich. Auf Zusatz von Soda wird die Farbe der Lösung violett. Auf gebeizter Baumwolle und Wolle erhält man echte dunkelbraune Färbungen.

In analoger Weise werden die anderen Monoazofarbstoffe erhalten. Charakteristische Vertreter der neuen Farbstoffgruppe sind die folgenden:

Farbstoff aus:	Färbung auf:		
	chromgebeizter Wolle	Wolle nachchromirt	chromgebeizter Baumwolle
Anilin	braun	braun	braun
o-Toluidin	gelbbraun	dunkelbraun	"
p-Toluidin	braun	"	dunkelbraun
Xylidin	"	gelbbraun	rothbraun
o-Nitranilin	rothbraun	braun	"
m-Nitranilin	braun	gelbbraun	braun
p-Nitranilin	dunkelbraun	dunkelbraun	rothbraun
Nitrotoluidin	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun

Farbstoff aus:	Färbung auf:		
	chromgebeizter Wolle	Wolle nachchromirt	chromgebeizter Baumwolle
Sulfanilsäure	braun	braun	rothbraun
Toluidinsulfosäure	„	dunkelbraun	braun
o-Chloranilin	gelbbraun	gelbbraun	„
m-Chloranilin	braun	braun	„
p-Chloranilin	„	„	„
Acet-p-phenylendiamin	rothbraun	„	„
Acet-m-phenylendiamin	„	„	„
m-Amidobenzoësäure	„	„	rothbraun
p-Amidobenzoësäure	„	„	„
p-Amidophenol	gelbbraun	„	braun
Amidosalicylsäure	dunkelbraun	„	violettbraun
Picraminsäure	schwarzviolett	braunschwarz	schwarzviolett
α-Naphtylamin	braun	braun	braun
β-Naphtylamin	rothbraun	„	rothbraun
Naphthionsäure	„	dunkelbraun	„
$\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	„	„	braun
$\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	„	„	rothbraun

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche auf Metallbeizen echte Färbungen ergeben durch Combination des $\beta_1 \beta_2 \alpha_4$-Trioxynaphtalins mit unsulfirten oder monosulfirten Diazokörpern.

Nr. 110619. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 9. November 1897.

Es ist bekannt, dass die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure sich mit 2 Mol. von Diazoverbindungen zu Disazofarbstoffen zu vereinigen vermag. Bei der Darstellung derartiger Farbstoffe sind, wie die Literatur zeigt, o-Amidophenol und dessen Derivate noch nicht als Componenten benutzt worden. Dass sich o-Amidophenol, sowie Sulfosäuren desselben, mit Aminen und Phenolen, unter anderen auch mit der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure zu Monoazofarbstoffen vereinigen lassen, ist in der Patentschrift Nr. 78409 beschrieben worden, und es ist auch aus der gleichen Patentschrift bekannt, dass die so erhaltenen Monoazofarbstoffe durch Behandeln mit Metallbeizen auf der Faser bezw. durch Ausfärben auf gebeizter Wolle echtere und dunklere Töne liefern. Technische Bedeutung haben diese Farbstoffe, offenbar weil sie noch nicht genügend echt waren, nicht erlangt. Welcher Art nun die Disazofarbstoffe sein würden, welche sich aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure unter Benutzung von o-Amidophenol und dessen Derivaten darstellen lassen, und ob derartigen Producten eventuell werthvolle technische Eigenschaften zukommen, war eine offene Frage.

Wie nun gefunden wurde, lassen sich vermittelst o-Amidophenol bezw. Derivaten desselben aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure Disazofarbstoffe herstellen, welche Wolle in saurem Bade anfärben und auf chromgebeizter Wolle oder beim Nachbehandeln mit Chrombeizen echtere und noch mehr abgedunkelte Töne ergeben. Dabei hat sich nun die unerwartete und überraschende Thatsache gezeigt, dass die Farbstoffe, welche man aus o-Amidophenol selbst oder der o-Amidophenol-p-sulfosäure erhält, verhältnissmässig wenig ergiebig sind und daher kein besonderes technisches Interesse verdienen, dass im Gegensatz hierzu aber Farbstoffe von ganz ausserordentlicher Ergiebigkeit erhalten werden können, wenn man Derivate des o-Amidophenols anwendet, in welchen Chlor oder die Nitrogruppe oder beide zugleich als Substituenten vorhanden sind.

Die Disazofarbstoffe der letzteren Art beanspruchen daher wegen ihrer grossen Färbekraft und ihrer sonstigen werthvollen Eigenschaften ein erhebliches gewerbliches Interesse.

Technisch brauchbare Resultate wurden bis jetzt bei Verwendung von Monochlor- und Dichlor-o-amidophenol, von Mononitro- und Dinitro-o-amidophenol und von Chlornitroamidophenol erhalten.

Beispiel I.

14,5 kg Naphtylamin werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazolösung dann zu einer neutralen Lösung des Natriumsalzes von 24 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure gegeben. Nach beendeter Bildung des Monoazofarbstoffes versetzt man mit einer wässerigen Lösung von 55 kg Soda. Alsdann fügt man die Diazoverbindung aus 4,6-Dichlor-o-amidophenol zu, welche in folgender Weise hergestellt wurde: 21,5 kg Dichlor-o-amidophenol wurden in etwa 400 Liter Wasser auf Zusatz von 22 kg Salzsäure gelöst und bei etwa 5° durch Zugabe einer Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt, wobei sich die Diazoverbindung grösstentheils in bräunlichen Krystallen abschied. Man lässt diese Diazoverbindung zu dem Monoazofarbstoff einlaufen und rührt hierauf längere Zeit. Sobald die Combination beendet ist, wärmt man auf etwa 60° an und salzt den Farbstoff aus. Er stellt in trockenem Zustande ein schwarzbraunes, bronzeglänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser mit violettblauer Farbe löst. Auf Zusatz von Natronlauge nimmt diese Lösung eine blauere Farbe an. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Farbstoffes die freie Farbstoffsäure in Form violettschwarzer Flocken aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünlich blauer Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine blauschwarze Fällung. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade violettschwarze Töne, welche durch nachträgliches Chromiren in Tiefschwarz übergehen und hierbei völlig säure-, alkali- und walkecht werden.

Beispiel II.

15,5 kg p-Nitro-o-amidophenol werden in 500 Liter Wasser auf Zusatz von 44 kg Salzsäure (12^0 B.) gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt. Giebt man nun diese Diazoverbindung zu dem Monoazofarbstoff, welcher aus α-Naphtylamin und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure hergestellt ist, und verfährt im Uebrigen in ähnlicher Weise, wie dies in Beispiel I beschrieben wurde, so erhält man einen Disazofarbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt und beim Nachchromiren echte tief grünschwarze Töne erzeugt. Der Farbstoff ist ein metallisch glänzendes, dunkelbraunes Pulver, das sich in Wasser mit grünblauer Farbe löst, die auf Zusatz von Natronlauge rein blau wird. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist blau gefärbt; versetzt man dieselbe mit Wasser, so entsteht eine blauschwarze Fällung.

Beispiel III.

20 kg Pikraminsäure werden in etwa 2000 Liter Wasser und 60 kg Soda heiss gelöst; man kühlt auf 10^0 ab, fällt mit 60 kg Salzsäure aus und diazotirt mit einer Lösung von 7 kg Nitrit. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man alsdann auf den Monoazofarbstoff aus α-Naphtylamin und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung einwirken. Der so erhaltene Disazofarbstoff ist in trockenem Zustande ein dunkelbraunes bronzeglänzendes Pulver, er löst sich mit violetter Farbe in Wasser, die auf Zusatz von Natronlauge blauer wird. Die Farbstoffsäure wird durch Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Farbstoffes als dunkelviolettes Pulver gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine schwarzviolette Fällung. Der erhaltene Disazofarbstoff färbt Wolle in saurem Bade schwarzviolett, durch nachträgliches Chromiren erhält man eine tief schwarzgrüne Färbung von bemerkenswerther Echtheit.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender schwarzer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure gemäss Patent Nr. 91855 unter Verwendung von Chlor-, Nitro- bezw. Chlornitroderivaten des o-Amidophenols als Componenten.

Nr. 110711. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikraminsäure.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom. 22. November 1898.

Die bisher bekannt gewordenen und in den Handel gebrachten primären Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäuren enthalten die

Auxochromgruppe nur in dem zum Aufbau verwendeten Amidonaphtol; die Diazoverbindungen leiten sich entweder von unsubstituirten Basen oder von solchen Derivaten derselben ab, bei welchen die Substituenten nur salzbildende oder indifferente Gruppen vorstellen. Es wurde nun gefunden, dass man zum Aufbau von primären Disazofarbstoffen, ausgehend von der Amidonaphtoldisulfosäure K, auch bestimmte, Auxochromgruppen enthaltende Diazoverbindungen verwenden kann, wie z. B. Nitroamidophenol, Nitroamidophenolsulfosäuren oder Pikraminsäure. Man erhält auf diese Weise Farbstoffe, die den Charakter von Beizenfarbstoffen besitzen und namentlich beim Nachbehandeln mit Chromsalzen auf der Faser tiefere und bedeutend echtere Nuancen ergeben. Aus den anderen Amidonaphtoldisulfosäuren, wie z. B. der Amidonaphtoldisulfosäure S oder der Amidonaphtoldisulfosäure H, lassen sich unter Zuhülfenahme der nitrirten Amidophenole Disazofarbstoffe technisch nicht darstellen. Man erhält hierbei nur werthlose Gemische, aber keine gewerblich verwerthbaren Producte.

Beispiele.

1. Pikraminsäure-azo-K-Säure-azo-Anilin.

22,1 kg pikraminsaures Natron werden in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 6,9 kg Nitrit und sodann mit 30 kg Salzsäure 20° B. versetzt. Nach einigem Rühren ist die Diazotirung beendigt. In diese Diazolösung lässt man sodann die neutrale Lösung von 34 kg des sauren Natriumsalzes der K-Säure und 5,5 kg Soda einfliessen. Nach etwa 20stündigem Rühren ist die Kuppelung beendigt. Man fügt nun die in der üblichen Weise aus 9,3 kg Anilin erhaltene Diazolösung und eine der freien Acidität entsprechende Menge Natriumacetat hinzu. Nach mehrstündigem Rühren ist die Bildung des Disazofarbstoffes beendigt. Es wird sodann ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der neue Farbstoff stellt ein rothbronziges Pulver dar, das sich in Wasser gut löst, in Alkohol dagegen fast unlöslich ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün gefärbt. Wolle färbt der neue Farbstoff in saurem Bade grünschwarz. Durch Nachbehandlung mit Chromsalzen wird die Nuance der Färbungen nur unwesentlich verändert, die Echtheit jedoch beträchtlich erhöht.

2. α-Naphtylamin-azo-K-Säure-azo-Pikraminsäure.

In die aus 14,5 kg α-Naphtylamin erhaltene Diazolösung lässt man eine Lösung von 34 kg des sauren Natriumsalzes der K-Säure und 5,5 kg Soda einfliessen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird mit Natronlauge neutralisirt und mit 20 kg Soda versetzt. Man fügt sodann eine nach der in Beispiel 1. beschriebenen Weise aus 22,1 kg pikraminsaurem Natron erhaltene Diazolösung hinzu, lässt einige Zeit rühren, wärmt an und salzt den so gebildeten Disazofarbstoff aus. Er stellt ein braunes Pulver von lebhaftem Bronzeglanz dar und ist in

Wasser gut löslich. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün. Wolle färbt der Farbstoff in saurem Bade grün. Die Echtheit der Färbungen wird durch Nachchromiren wesentlich erhöht.

3. Nitroamidophenolsulfosäure-azo-K-Säure-azo-Anilin.

25,6 kg nitroamidophenolsulfosaures Natron (erhalten durch Nitriren von o-Amidophenolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung) werden mit 6,9 kg Nitrit und 30 kg Salzsäure 20° B. diazotirt. In die so erhaltene Diazolösung lässt man sodann die Lösung von 34 kg des sauren Natronsalzes der K-Säure, 5,5 kg Soda und 5 kg krystallisirten Natriumacetats einfliessen. Nach etwa 20stündigem Rühren ist die Combination beendigt. Man fügt nun 18 kg Natronlauge von 40° B. und 30 kg Soda hinzu, wobei die rothe Farbe der Lösung nach Blauviolett umschlägt; zu dieser lässt man alsdann die in der üblichen Weise aus 9,3 kg Anilin erhaltene Diazolösung hinzufliessen. Nach einigem Rühren ist die Bildung des Disazofarbstoffes beendigt. Es wird sodann angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein bronzeglänzendes Pulver dar. Er löst sich in Wasser mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. In Alkohol ist er unlöslich. Wolle färbt er in saurem Bade grünschwarz. Durch Nachbehandeln mit Chromsalzen wird die Echtheit der Färbungen beträchtlich erhöht, ohne dass die Nuance wesentlich verändert würde.

4. Anilin-azo-K-Säure-azo-Nitroamidophenolsulfosäure.

In die in der üblichen Weise aus 9,3 kg Anilin mittelst 30 kg Salzsäure von 20° B. und 6,9 kg Nitrit hergestellte Diazolösung lässt man eine Lösung von 34 kg des sauren Natronsalzes der K-Säure und 5,5 kg Soda einfliessen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird mit 18 kg Natronlauge und 30 kg Soda versetzt. Man fügt sodann die aus 25,6 kg nitroamidophenolsulfosaurem Natron erhaltene Diazolösung hinzu. Nach einigem Rühren wärmt man an und salzt den Farbstoff aus. Der erhaltene Disazofarbstoff stellt ein braunes, bronzeglänzendes Pulver dar. Er ist in Wasser mit grünblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Er färbt Wolle im sauren Bade grün. Die Echtheit der Färbungen wird durch Nachbehandeln mit Chromsalzen wesentlich erhöht.

Von den nach den angegebenen Beispielen darstellbaren Farbstoffclassen sind im Allgemeinen diejenigen werthvoller, welche das Nitrodiazophenol an zweiter Stelle enthalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von neuen auxochromreichen primären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man auf den aus diazotirter Pikraminsäure und peri-Amidonaphtoldisulfosäure K in Gegenwart von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoff

a) entweder in saurer Lösung,
b) oder in alkalischer Lösung

1 Mol. der weiter unten aufgezählten Diazoverbindungen einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von neuen auxochromreichen primären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man auf die in Gegenwart von Mineralsäure aus den unten aufgezählten Diazoverbindungen und der peri-Amidonaphtoldisulfosäure K dargestellten Monoazofarbstoffe

a) entweder in saurer Lösung,
b) oder in alkalischer Lösung

1 Mol. diazotirter Pikraminsäure einwirken lässt.

Bisher sind die Diazoverbindungen folgender Amine verwendet worden: Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, Amidoazobenzol, p-Nitranilin, Chloranilin und o-Toluidinsulfosäure.

3. Der Ersatz der Pikraminsäure durch Amidonitrophenolsulfosäuren.

		Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Zusatz von Natronlauge	Lösung in Schwefelsäure	Beim Verdünnen mit Wasser
Pikraminsäure + K-Säure	+ Anilin	bronzefarbig	blaugrün	nicht verändert	gelbgrün	blaugrüne Fällung
	+ α-Naphtylamin	„	grün	blaugrüne Fällung	rothstichig blau	blaue Fällung
	+ p-Nitranilin	„	grünschwarz	„	grün	„
	+ p-Chloranilin	„	blau	blaue Fällung	rein gelbgrün	rothblaue Fällung
	+ Sulfanilsäure	„	grünblau	violette Fällung	„	blaue Fällung
	+ o-Toluidinsulfosäure	„	„	„	„	„
K-Säure + Pikraminsäure	Anilin +	„	blaugrün	nicht verändert	gelbgrün	blaugrüne Fällung
	α-Naphtylamin +	„	grün	blaue Fällung	rothstichig blau	blaue Fällung
	p-Nitranilin +	„	„	grüne Fällung	rein gelbgrün	blaugrüne Lösung
	p-Chloranilin +	„	blaugrün	rothviolette Fällung	trübgrün	blaugrüne Fällung
	Amidoazobenzol +	„	blau	rothblaue Fällung	blauschwarz	rothblaue Fällung
	o-Toluidinsulfosäure +	„	blaugrün	rothstichig blau	gelbgrün	rothviolette Lösung

	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Zusatz von Natronlauge	Lösung in Schwefelsäure	Beim Verdünnen mit Wasser
… + K-Säure + Nitroamidophenolsulfosäure					
Anilin +	braunbronziges Pulver	blau	violettblau	graugrün	grüner Niederschlag
α-Naphtylamin +	„	grünlichblau	violettblauer Niederschlag	blau	grünlichblauer Niederschlag
Sulfanilsäure +	„	blau	blauviolett	blaugrün	violetter Niederschlag
o-Toluidinsulfosäure +	„	„	violett	„	rothvioletter Niederschlag
Chloranilin +	rothbronziges Pulver	grünlichblau	violettblau	graublau	grüner Niederschlag
Amidoazobenzol +	braunbronziges Pulver	schwarzblau	blauvioletter Niederschlag	grün	blauschwarzer Niederschlag
p-Nitranilin +	„	blau	„	blau	violettschwarzer Niederschlag
Nitroamidophenolsulfosäure + K-Säure + …					
+ Anilin	„	„	nicht verändert	grün	blauer Niederschlag
+ α-Naphtylamin	„	„	„	grünblau	blauschwarzer Niederschlag
+ Sulfanilsäure	„	„	„	grün	violettblaue Lösung
+ o-Toluidinsulfosäure	„	„	„	„	„
+ Chloranilin	„	„	„	graugrün	blauer Niederschlag
+ Amidoazobenzol	„	„	„	blauschwarz	schwarzblauer Niederschlag
+ p-Nitranilin	„	blauschwarz	blauer Niederschlag	grün	blauschwarzer Niederschlag

Nr. 110904. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 110618 vom 10. December 1898.

Vom 14. Februar 1899.

An Stelle von einfachen Diazokörpern lassen sich auch die Diazoderivate der Amidoazokörper zu werthvollen Combinationen mit dem $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin verwenden. Durch die Häufung der Azogruppen kann man die Tiefe der Farbstoffe steigern und bis zu schwarzen Nuancen gelangen.

Beispiel: 9,3 kg Anilin werden diazotirt und die Diazoverbindung mit der Lösung von 22,4 kg $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure zusammengebracht. Die resultirende Amidoazosulfosäure wird in bekannter Weise diazotirt, die ausgeschiedene Diazoverbindung abfiltrirt und in die mit Acetat versetzte Lösung von 18 kg Trioxynaphtalin eingetragen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er färbt chromgebeizte Wolle tief violettschwarz.

In analoger Weise lassen sich auch andere secundäre Disazofarbstoffe darstellen; als charakteristisch sind zu nennen:

Farbstoff aus	Färbung auf		
	chromgebeizter Wolle	Wolle nachchromirt	chromgebeizter Baumwolle
Amidoazobenzol	schwarz	braun	braunviolett
Amidoazotoluol	braunviolett	"	"
Benzol-azo-$\alpha_1\beta_4$-naphtylaminsulfosäure	violettschwarz	braunschwarz	schwarzviolett

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 110618 zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin, darin bestehend, dass an Stelle der Diazoderivate der Amine hier diejenigen von folgenden Amidoazokörpern verwendet werden: Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Benzol-azo-$\alpha_1\beta_4$-naphtylaminsulfosäure (gemäss Patent Nr. 84460).

Nr. 111327. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylirten Amidonaphtoldisulfosäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 25. October 1898.

Es wurde gefunden, dass durch Combination von diazotirter Pikraminsäure mit acetylirter $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$- und $\alpha_1\alpha_4\alpha_2\beta_3$-Amidonaphtol-

disulfosäure werthvolle schwarze Farbstoffe erhalten werden, die sich durch grosse Lichtechtheit vor den in der französischen Patentschrift Nr. 278116 beschriebenen, aus nicht acetylirten Säuren erhaltenen auszeichnen.

Diese Farbstoffe sind in der französischen Patentschrift Nr. 278609, in welcher nur die Entstehung von blaurothen und violetten Monoazofarbstoffen aus diazotirten Basen und acetylirten Amidonaphtolsulfosäuren beschrieben ist, nicht enthalten und auch nicht angedeutet.

Beispiel: Pikraminsäure wird in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung in eine sodaalkalische Auflösung einer äquivalenten Menge $\alpha_1 \alpha_2 \beta_2 \beta_3$-Acetyl-amidonaphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Wolle schwarz. In entsprechender Weise erhält man aus $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_3$-Acetyl-amidonaphtoldisulfosäure und diazotirter Pikraminsäure einen Farbstoff von wesentlich gleichen Eigenschaften.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen, darin bestehend, dass man diazotirte Pikraminsäure auf acetylirte Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$ und $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_3$ einwirken lässt.

Nr. 111330. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffes aus β-Oxynaphtoësäure.

Farbwerk Griesheim a. Main Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M.

Vom 16. Mai 1899.

Die meisten Wolle schwarz färbenden Farbstoffe sind Disazofarbstoffe mit α-Naphtylamin oder einem Derivat desselben in Mittelstellung. Nur einige Monoazofarbstoffe der Chromotropsäure liefern auf Wolle mit Hülfe von Beizen schwarze Nuancen.

Es wurde nun gefunden, dass der Monoazofarbstoff, welcher durch Kuppelung von diazotirter Pikraminsäure mit β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° C. entsteht, auf gebeizter Wolle ein tiefes Schwarz liefert. Diese Eigenschaft ist um so bemerkenswerther, als die bis jetzt bekannt gewordenen Azofarbstoffe dieser β-Oxynaphtoësäure nur gelbe bis braune Nuancen zeigen.

Darstellung: 20 kg Pikraminsäure werden mit 30 kg Salzsäure 20° B und 7 kg Nitrit diazotirt. Hierauf lässt man die Diazolösung in die Lösung von 20 kg β-Oxynaphtoësäure in 60 kg Natronlauge 35° B. und der nöthigen Menge Wasser einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich sofort ab, er wird wie üblich aufbereitet.

Er löst sich in heissem Wasser mit rother Farbe, von verdünnten Säuren wird er hieraus in braunrothen Flocken gefällt, von concentrirter Schwefelsäure wird er mit bläulich rother Farbe gelöst. Die

Färbung auf ungebeizter Wolle ist röthlich schwarz, auf chromirter Wolle erhält man bereits mit 2 Proc. ein ebenso intensives Schwarz als mit dem reinen, unter dem Namen Diamantschwarz bekannten Beizenfarbstoffe mit 4 Proc. Die Ausfärbungen besitzen eine hervorragende Walk- und Lichtechtheit.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffes, darin bestehend, dass man diazotirte Pikraminsäure mit β-Oxynaphtoësäure — Schmelzp. 216° C. — kuppelt.

Nr. 111453. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen mittelst Nitro-m-phenylendiamin bezw. Nitro-m-toluylendiamin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 105349 vom 10. August 1898.

Vom 8. August 1899.

In den Patentschriften Nr. 105349 und 107731 ist die Darstellung werthvoller orangefarbener Farbstoffe beschrieben, welche dadurch erhalten werden, dass man Benzidin bezw. Tolidin mit 1 Mol. einer Amidodisulfosäure (m-Phenylendiamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäuren) zu einem Zwischenproduct vereinigt und dieses auf 1 Mol. Nitro-m-phenylendiamin bezw. Nitro-m-toluylendiamin einwirken lässt.

Es hat sich nun gezeigt, dass man zu anderen werthvollen Farbstoffen gelangt, wenn man an Stelle der oben genannten Zwischenkörper aus Benzidin etc. und den erwähnten Amidosäuren denjenigen verwendet, welcher aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure (G-Säure) (vergl. Patentschrift Nr. 54084) entsteht und diesen mit 1 Mol. der bezeichneten Nitro-m-diamine combinirt.

Die so entstehenden Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in satten bordeauxrothen Tönen, welche sich besonders durch hervorragende Lichtechtheit und Säurebeständigkeit neben guter Waschechtheit auszeichnen. Charakteristisch für diese Farbstoffe ist ferner ihre ausserordentliche Ausgiebigkeit und Deckkraft.

Dieses Resultat ist unerwartet, da durch Combination des hier benutzten Zwischenkörpers mit den gewöhnlichen Componenten, wie z. B. Phenol oder Resorcin, nur Farbstoffe entstehen, welche wegen ihrer Säureunechtheit oder ihrer unschönen Nuance werthlos sind. So wird z. B. die Combination mit Phenol erst durch nachträgliches Alkyliren verwendbar (vergl. die Patentschrift Nr. 54084 und Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 2, 341). Thatsächlich ist aus diesem Grunde das Zwischenproduct Benzidin + 1 Mol. G-Säure — von dem bezeichneten Fall abgesehen — ohne praktische Anwendung zur Darstellung rother Baumwollazofarbstoffe geblieben

und liefert z. B. bei Combination mit nicht nitrirtem m-Phenylendiamin einen von vornherein wegen seiner Säureempfindlichkeit, ausserdem aber wegen seiner schmutzig rothvioletten Nuance praktisch nicht verwendbaren Farbstoff.

Andererseits ist für vorliegenden Zweck gerade die β-Naphtoldisulfosäure G von besonderer Bedeutung, da alle anderen β-Naphtolsulfosäuren und speciell die nahe verwandte R-Säure, statt ihrer angewendet, ganz werthlose braunviolette Töne liefern.

Schliesslich ist bemerkenswerth, dass die guten Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe nicht allein von der Auswahl der β-Naphtolsulfosäure G als ersten und des Nitro-m-diamins als zweiten Componenten abhängig, sondern überdies an die Anwendung von Benzidin als p-Diamin gebunden sind. Bei Anwendung von anderen ähnlichen p-Diaminen werden trotz Benutzung der beiden genannten Endcomponenten nur ganz unbrauchbare bräunlichrothe oder schmutzig violette Farbstoffe erhalten.

Beispiel: 94 Thle. Benzidin werden in üblicher Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und nach dem Abkühlen mit Eis und Alkalischmachen mit Soda so lange unter Rühren mit einer concentrirten wässerigen Lösung des Natronsalzes der β-Naphtoldisulfosäure G versetzt, bis die Bildung des roth gefärbten Zwischenkörpers vollendet bezw. keine unveränderte Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist.

Der mit Kochsalz ausgesalzene und abfiltrirte Zwischenkörper wird nach dem Anrühren mit wenig Wasser unter Rühren in eine etwa 45° warme Lösung von 80 Thln. Nitro-m-phenylendiamin in 35000 Thln. Wasser eingegossen. Nach etwa einstündigem Rühren wird allmälig auf etwa 80° aufgewärmt, mit etwas Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt und der entstandene Farbstoff ausgesalzen etc.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei Verwendung von Nitro-m-toluylendiamin an Stelle des m-Phenylendiaminderivates.

Die beiden erhaltenen Farbstoffe sind sich in fast allen Eigenschaften ausserordentlich ähnlich; sie bilden braune, schwach grünglänzende Pulver, lösen sich mit bordeauxrother Farbe in Wasser, und auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung werden beide in röthlichbraunen Farben gefällt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit bläulichrother Farbe.

Die Nitro-m-toluylendiamincombination ist erheblich schwerer löslich, wie die mit Nitro-m-phenylendiamin dargestellte.

Patentanspruch: Abänderung in dem durch Patent Nr. 105349 geschützten Verfahren behufs Darstellung bordeauxrother substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle des dort benutzten Zwischenkörpers aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure hier den Zwischenkörper aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure mit Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin combinirt.

Nr. 111744. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 108215 vom 29. Juli 1893.

Vom 5. August 1893.

Bei weiterer Ausbildung des in dem Patente Nr. 108215 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass sich in diesem das Tolidin ersetzen lässt durch Benzidin und Dianisidin. Die auf diese Weise aus den Tetrazoverbindungen dieser Basen erhaltenen Farbstoffe theilen die werthvollen Eigenschaften des in dem Hauptpatente beschriebenen Productes und unterscheiden sich von ihm nur dadurch, dass der vom Dianisidin abgeleitete Farbstoff eine mehr blauschwarze, der mittelst Benzidin hergestellte eine mehr violettschwarze Nuance zeigen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich vollständig dem in dem Hauptpatent beschriebenen an.

Der Farbstoff zeichnet sich durch seine Säureechtheit, namentlich auch gegenüber dem analog gebauten Farbstoff des Patentes Nr. 108215 aus und kann daher für die Zwecke der Halbwollfärberei, wobei häufig Nachfärben der Wolle in saurem Bade erforderlich ist, vortheilhaft verwendet werden.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 108215, darin bestehend, dass man an Stelle von Tetrazoditolyl hier Tetrazodiphenyl oder Tetrazodianisol mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023) zu einem Zwischenproduct combinirt, dasselbe wieder diazotirt und alsdann auf 2 Mol. m-Toluylendiamin einwirken lässt.

Nr. 111933. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitro-β_1-diazo-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. October 1899.

Die Diazoverbindung der im Patente Nr 110369 beschriebenen Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure lässt sich mit Phenolen und Aminen zu einer Reihe neuer, sehr werthvoller Azofarbstoffe vereinigen. Diese zeigen die Eigenschaft, durch eine Nachbehandlung auf der Faser mit Bichromaten vollständig walkecht fixirt zu werden. Die so erhaltenen Färbungen sind hervorragend lichtecht. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Gleichmässigkeit, mit der die Farbstoffe auf die Faser ziehen. Je nach der Wahl des Einwirkungsobjectes sind die Azoderivate der Nitrodiazonaphtolsulfosäure in Nuance und Löslichkeit verschieden. Besonders schöne violette, bei der Nachchromirung

in Grün umschlagende Farbstoffe werden bei Anwendung von Periamidonaphtolsulfosäuren erhalten. Dunkelbraune Farbstoffe entstehen aus den m-Diaminen der Benzolreihe.

Beispiel: 32,2 kg Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure werden mit der entsprechenden Menge Alkali in ca. 200 Liter Wasser gelöst, dann giebt man 7 kg Nitrit hinzu und kühlt auf 0° C. Man lässt diese Lösung alsdann in 34 kg Salzsäure von 21° B., die zuvor mit etwas Eis versetzt ist, einfliessen. Sobald die Diazotirung beendet, lässt man die Lösung in eine überschüssiges Acetat enthaltende Lösung von 26 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol α_2-sulfosaurem Natron einlaufen. Nach 12 Stunden wird mit Soda alkalisch gemacht und der fertige Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt Wolle direct violett; bei der Nachchromirung geht die Farbe in dunkelgrün über.

Oder: 32,2 kg Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure werden, wie im ersten Beispiel angegeben, diazotirt und die Diazolösung in die mit ca. 40 kg versetzte Lösung von 11 kg m-Phenylendiamin bei ca. 0° C. eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich sofort ab. Nach 12 Stunden wärmt man auf 50 bis 60° C. an und macht alsdann durch Zusatz von Soda alkalisch. Der Farbstoff geht mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Man salzt aus, filtrirt und trocknet. Auf Wolle färbt der Farbstoff in saurem Bade direct ein bräunliches Orange. Durch Nachchromiren erhält man eine dunkelbraune Färbung von hervorragender Echtheit.

In analoger Weise erhält man Farbstoffe aus anderen Componenten. Eine Reihe besonders wichtiger Combinationen ist in folgender Tabelle charakterisirt:

Farbstoff aus:	färbt Wolle direct:	chromirt:
α-Naphtylamin	violettbraun	schwarzolive
α-Naphtylamin-β-sulfosäure (Cleve)	rothbraun	schwarzviolett
β-Naphtylamin	braunroth	violettschwarz
α-Naphtol	violettbraun	dunkelbraun
β-Naphtol	dunkelbordeaux	schwarz
$\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure	schwarzviolett	schwarz
$\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure	schwarzviolett	schwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	violett	violettgrau
γ-Amidonaphtolsulfosäure	violettschwarz	schwarz
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	blauschwarz	dunkelgrün
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure	schwarzblau	dunkelgrün
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	schwarzviolett	dunkelgrün
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	violett	grauschwarz
m-Phenylendiamin	gelbbraun	schwarzbraun
m-Toluylendiamin	röthlich braun	schwarzbraun
m-Amidophenol	gelbbraun	dunkelbraun

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Nitro-β_1-diazo-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure auf Phenole oder Amine.
2. Die Ausführungsformen dieses Verfahrens unter Verwendung von α-Naphtylamin, α-Naphtylamin-β-sulfosäure (Cleve), β-Naphtylamin, α-Naphtol, β-Naphtol, $\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure, $\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und m-Amidophenol.

Nr. 112218. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 108215 vom 29. Juli 1893.

Vom 12. August 1893.

Bei weiterer Ausbildung des in dem Patente Nr. 108215 und dem Zusatzpatente Nr. 111744 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass sich das m-Toluylendiamin ersetzen lässt durch m-Phenylendiamin und Resorcin. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe besitzen gleichfalls die werthvollen Eigenschaften der in den oben genannten Patenten beschriebenen Producte und unterscheiden sich von diesen nur durch eine etwas grauere Nuance. Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich völlig dem in der Patentschrift Nr. 108215 beschriebenen an.

Beispiel: 21,4 kg Tolidin werden mit 14 kg Nitrit tetrazotirt und in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 32 kg β_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bei 0° C. eingetragen. Man versetzt dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, giebt noch 30 kg Salzsäure 21° B. hinzu und hierauf 7 kg Nitrit. Sobald die Bildung des Tetrazokörpers vollständig ist, trägt man diesen in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 23 kg Resorcin ein. Der Farbstoff ist im Laufe etwa einer Stunde gebildet. Man fällt ihn aus der Lösung mit Kochsalz aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle bläulichschwarz.

Patentanspruch: Abänderung in dem Verfahren des Patentes Nr. 108215 und des Zusatzpatentes Nr. 111744, darin bestehend, dass man das wieder diazotirte Zwischenproduct aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl oder Tetrazodianisol und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 53023) anstatt auf m-Toluylendiamin hier auf 2 Mol. m-Phenylendiamin oder Resorcin einwirken lässt.

Nr. 112280. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 7. April 1898.

Es wurde gefunden, dass man durch Einwirkung von diazotirter Pikraminsäure auf $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren, besonders $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$-, $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_3$-, $\alpha_1 \alpha_4 \beta_3$-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$, $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \alpha_3$- und $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_3$-Amidonaphtoldisulfosäure, schwarze Farbstoffe erhält, die sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Die Farbstoffe sind vorzüglich egalisirende schwarze Monoazofarbstoffe. Schwarze Monoazofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften sind bisher nicht in den Handel gebracht worden. Sämmtliche Wollschwarz, die am Markte sind, sind Disazofarbstoffe, denen wegen ihres schweren Egalisirungsvermögens und ihrer Eigenschaft, „schipperig“ zu färben, jedoch ein hochwichtiger Theil der Wollstückfärberei — die Färberei von glatten Damen-Kammgarnstoffen — verschlossen geblieben ist. Im Patente Nr. 79471 ist schon ein Farbstoff aus diazotirter Pikraminsäure und Chromotropsäure beschrieben, der auch schwarze Färbungen liefert. Dieser Farbstoff war jedoch zur technischen Verwerthung ungeeignet in dem Sinne, wie es die Combinationen aus diazotirter Pikraminsäure und Amidonaphtolsulfosäuren sind. Der Werth der neuen Farbstoffe liegt darin, dass man mit ihnen in Mischung mit Farbstoffen vom Typus des Azosäureblau und geeigneten Nuancirfarbstoffen Schwarznuancen von der hervorragenden Schönheit des Blauholz-Chromschwarz bei gleicher Lichtechtheit erzielt und dass diese Schwarz auch sonst allen den Anforderungen an Färbe- und Echtheitseigenschaften entsprechen, welche wichtige Zweige der Wollfärbereiindustrie stellen. Für diesen hochwichtigen Zweck war der ältere Farbstoff des Patentes Nr. 79471 ungeeignet. Denn er ist nicht im Stande, das Verschiessen nach Roth der älteren Azosäureschwarz unter der Wirkung des Lichtes aufzuheben. Er ist ferner so kupferempfindlich, dass er durch kupferne Färbegefässe in der Nuance total nach Rothbraun geändert wird, und so empfindlich gegen kalkhaltiges Gebrauchswasser, dass er auch aus diesen Gründen in verschiedenen Industriezweigen unanwendbar ist.

Die neuen Farbstoffe zeigen in allen diesen Richtungen wesentliche Vorzüge und es wird also durch das vorliegende Verfahren ein erheblicher technischer Fortschritt — der volle Ersatz des Blauholzes in sehr wichtigen Zweigen der Wollfärbereiindustrie — nicht nur gegenüber den im Handel befindlichen Farbstoffen, sondern auch gegenüber dem Monoazofarbstoff aus Pikraminsäure und Chromotropsäure erreicht.

Beispiel: 22,2 kg pikraminsaures Natron werden in Wasser gelöst und 6,9 kg Nitrit zugesetzt. Diese Lösung trägt man in eine Mischung von 40 kg Salzsäure und 100 kg Eiswasser ein und rührt kurze Zeit. Die Diazoverbindung scheidet sich in gelbgrünen Kryställchen zum grössten Theil aus. Lässt man diese zu einer Lösung von 34,2 kg H-Säure und 30 kg Soda in Wasser einlaufen, so färbt sich die Masse blauroth und der entstehende Farbstoff fällt in bronzeglänzenden Blättchen aus. Zur Vollendung der Reaction rührt man noch sechs Stunden die Mischung gut durch. Dann erwärmt man auf 100° und salzt aus. Nach dem Trocknen stellt der Farbstoff ein bronzeglänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rothblauer Farbe löst. Der Farbstoff färbt in saurem Bade Wolle in blauschwarzen Tönen an. Beim nachträglichen Behandeln mit Bichromat gehen die Färbungen in ein tiefes Grün von vorzüglicher Wasch-, Seif- und Walkechtheit über.

In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften der wie vorstehend mit Amidonaphtoldisulfosäure H und der auf gleiche Weise mit den übrigen oben genannten Amidonaphtolsulfosäuren erhaltenen Farbstoffe zusammengestellt:

Combination: Pikraminsäure mit	Aussehen des Farbstoffes	Lösung in Wasser	Lösung in Alkalien	Lösung in concentrirter H_2SO_4	Saure Färbung
Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1\alpha_4\alpha_2$	blauschwarzes Pulver	blauschwarz	blauschwarz	rothviolett	blauschwarz
Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1\alpha_4\alpha_3$	grünschwarzes Pulver, bronzirend	blauroth	blauroth	fuchsinroth	schwarzblau
Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1\alpha_4\beta_3$	grünschwarzes Pulver, bronzirend	blauroth	blauroth	violettroth	schwarzblau
Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1\alpha_4\beta_2\alpha_3$	grünschwarzes Pulver, bronzirend	blauviolett	rothviolett	roth	schwarzblau
Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$	metallisch glänzendes gelbgrünes Pulver	dichroitisch rothblau	blauroth	gelbroth	schwarz
Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1\alpha_4\alpha_2\beta_3$	dichroitisch rothblau	blauroth	blauroth	gelbroth	schwarz

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen, darin bestehend, dass man diazotirte Pikraminsäure auf nachfolgende $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren:

Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$,
Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_3$,
Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \beta_3$,
Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \alpha_3$,
Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$,
Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_3$

einwirken lässt.


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06787 1726





